Tome 51 N° 7-8 Juillet-Août 1954

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique : J. TIMMERMANS, 35, avenue Émile Van Becelaere, BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France : G. EMSCHWILLER, 10, rue Vauquelin, PARIS (V^{e})

Secrétaire pour la Suisse E. BRINER, École de Chimie, GENÈVE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

Ecole nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

Directeur : René Audubert
Rédacteur en chef : Georges Kersaint

PRIX DE L'ABONNEMENT 1954

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, No 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
POUR L'ANNÉE 1953-1954

Président	M. A. DOGNON
Vice-Président	M. P. LAFFITTE
Secrétaire Général	M. G. EMSCHWILLER
Secrétaire Adjoint	M. A. SAINT MAXEN
Trésorier	M. M. CHATELET

MEMBRES DU CONSEIL

Mlle Y. CAUCHOIS	MM. G. ALLARD	MM. M. BONNEMAY
MM. J. CATHALA	J. CHEDIN	G. CHAMPETIER
M. HAISSINSKY	P. GIRARD	J. FREJACQUES
Y. ROCARD	M. MAGAT	M. LETORT
J. WYART	C. SADRON	B. PULLMAN

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. DARZENS, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

RÉUNION DE 1955
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La cinquième réunion annuelle de la Société de Chimie Physique se tiendra à Paris du 31 mai au 3 juin 1955 ; elle sera consacrée à une discussion sur le sujet suivant :

Actions chimiques des radiations ionisantes sur les liquides

Les titres des communications présentées devront être envoyés avec un court résumé, avant le 15 décembre 1954, et les textes des mémoires remis avant le 28 février 1955, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Pour tous renseignements et pour la correspondance, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, Professeur G. EMSCHWILLER, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (V^e)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1953, environ 120.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties

- — la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes
- — la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
- — la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

ABONNEMENT ANNUEL (y compris table générale des auteurs)

	France	Etranger
Première partie (MATHÉMATIQUES, ASTRONOMIE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE L'INGÉNIEUR, SCIENCES DE LA TERRE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Deuxième partie (SCIENCES BIOLOGIQUES, INDUSTRIES ALIMENTAIRES, AGRICULTURE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Troisième partie (PHILOSOPHIE) *trimestrielle*	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

Tirés à part

	France	Etranger
1re partie		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II. — ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1.125 fr.	1.375 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
2e partie		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — PHYTIATRIE ET PHYTOPHARMACIE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.
3e partie		
— SOCIOLOGIE	800 fr.	1.000 fr.

N. B. *Les abonnés aux* **tirés à part** *de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la* **table générale des auteurs,** *aux conditions suivantes :*

	France	Etranger
1re partie	500 fr.	600 fr.
2e partie	500 fr.	600 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S. et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1954

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	63 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

ÉTUDE DE LA DIFFUSION RAYLEIGH PAR LES CRISTAUX ANISOTROPES

par J. BARRIOL, J. CHAPELLE et Mlle L. TAUREL

Centre d'Etudes Cristallographiques
Faculté des Sciences de Nancy, 2, rue de la Craffe, Nancy

Manuscrit reçu le 3-5-54

SOMMAIRE

Théorie rigoureuse de la diffusion Rayleigh par les cristaux dans l'hypothèse où les ondes acoustiques sont pratiquement infinies.

Examen des divers facteurs qui interviennent dans la diffusion moléculaire.

Influence de la structure réelle sur la diffusion de la lumière.

I. DÉTERMINATION DES FRÉQUENCES DE DIFFUSION

La méthode la plus simple consiste à appliquer les conditions quantiques établies la première fois par Tamm (1). Il associe à une onde lumineuse, un photon d'énergie $h\nu$ et de quantité de mouvement $\dfrac{h\vec{\nu}}{v}$ (ν = fréquence de la lumière ; h = constante de Planck ; v = vitesse de propagation de la lumière) ; à une onde acoustique, un phonon d'énergie hN et de quantité de mouvement $\dfrac{h\vec{N}}{V}$ (N = fréquence de l'onde acoustique ; V = vitesse de propagation de l'onde acoustique).

Il écrit que la diffusion provient de l'échange d'un phonon entre l'onde acoustique et l'onde lumineuse incidente.

Plaçons-nous tout d'abord dans le cas simple d'un milieu isotrope recevant un faisceau de lumière parallèle. Nous nous proposons de déterminer les fréquences ν_1 de diffusion qui se manifestent suivant une direction faisant un angle θ (dit de diffusion) avec le faisceau incident, qui transporte de la lumière de fréquence ν_0.

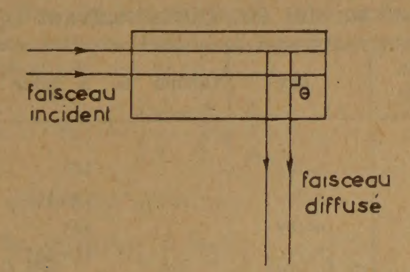


Fig. 1. Condition d'observation de la lumière diffusée

Ces fréquences ν_1 sont fournies par les deux relations :

$$(1)\quad h\nu_1 = h\nu_0 \pm h\mathrm{N} \qquad (2)\quad \frac{h\vec{\nu}_1}{v} = \frac{h\vec{\nu}_0}{v} \pm \frac{h\vec{\mathrm{N}}}{\mathrm{V}}$$

Le signe — correspond aux raies Stokes, le signe + aux raies antistokes.

La relation (1) fournit :

$$\nu_1 = \nu_0 \pm \mathrm{N}$$

La relation (2) peut s'écrire :

$$n\vec{k}_1 = n\vec{k}_0 \pm \vec{\chi}$$

avec :

$$v = \frac{c}{n} \quad |\vec{k}_1| = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{\nu_1}{c} \quad |\vec{k}_0| = \frac{1}{\lambda_0} = \frac{\nu_0}{c}$$

$$|\vec{\chi}| = \frac{1}{\Lambda} = \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{V}}$$

Lorsque l'on tient compte du fait que ν_1 est toujours très voisin de ν_0, on constate que $\vec{\chi}$ est parfaitement déterminé, et la relation (2) fournit immédiatement la relation qui existe entre λ_0 et la longueur d'onde acoustique Λ :

$$\lambda_0 = 2\,\Lambda n \operatorname{Sin}\frac{\theta}{2},$$

soit, pour $\theta = 90°$.

$$\lambda_0 = \Lambda n\sqrt{2}$$

Les ondes acoustiques qui interviennent ayant une longueur d'onde très grande vis-à-vis des dimensions de la maille, les vitesses de propagation qu'il convient de faire intervenir sont celles qui correspondent à une longueur d'onde infinie.

On sait que dans une direction déterminée existent trois vitesses de propagation. Cela introduit trois fréquences acoustiques qui doivent être, dans (1), affectées du signe + ou —. D'où l'apparition de trois « doublets » BRILLOUIN.

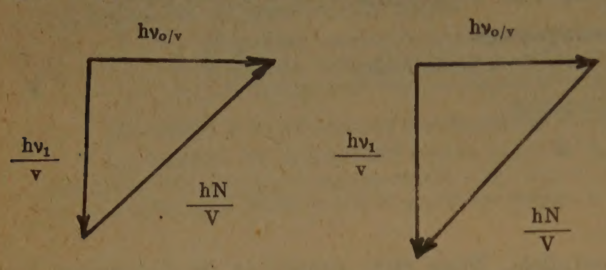


Fig. 2
Composition des quantités de mouvement pour une raie stokes.

Fig. 3
Composition des quantités de mouvement pour une raie anti-stokes.

L'écart de longueur d'onde $\lambda_1 - \lambda_0$ existant entre les longueurs d'onde incidente et diffusée est tel que :

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_0} = -\frac{\nu_1 - \nu_0}{\nu_0} = \pm\frac{N}{\nu_0} = \pm 2\frac{V}{c} n \operatorname{Sin}\frac{\theta}{2}$$

Pour $\theta = 90°$, il est compris entre 10^{-4} et 10^{-5} ; cela correspond, en nombre d'ondes, à des écarts compris entre $\frac{1}{10}$ et 1 cm^{-1}.

Cette théorie a récemment été généralisée aux corps anisotropes par CHANDRASEKHARAN (2). Cet auteur tient compte du fait que, dans les directions d'incidence et de diffusion, existent deux vitesses de propagation pour les radiations lumineuses. Les conditions précédentes s'écrivent alors :

$$\nu_1 = \nu_0 \pm N \qquad n_1 \vec{k_1} = n_0 \vec{k_0} \pm \vec{\chi}$$

où n_0 et n_1 sont les indices qui régissent les propagations des ondes incidentes et diffusées.

A chaque doublet BRILLOUIN relatif au corps isotrope correspondent, dans le cas général, quatre doublets voisins. On risque de voir apparaître douze fréquences de diffusion.

A l'aide des constructions analogues à celles indiquées dans les figures 2 et 3, on voit immédiatement que :

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_0} = \pm\frac{V}{c}\sqrt{n^2_0 + n^2_1 - 2\, n_1 n_0 \cos\theta}$$

Le seul cas où nous nous placerons est celui où $\theta = \frac{\pi}{2}$ et où les directions d'incidence et de diffusion sont celles des deux axes de l'ellipsoïde des indices. Nous indiquons dans les tableaux ci-dessous les applications de cette théorie à quelques cristaux particuliers. Nous représentons par I de la lumière polarisée dont le vecteur lumineux est perpendiculaire au plan déterminé par le faisceau incident et le faisceau diffusé (plan de diffusion) ; par *i* de la lumière polarisée dont le vecteur lumineux se trouve dans le plan de diffusion ; par α l'angle fait par la direction de l'onde acoustique active avec la direction du faisceau incident, par *oxyz* les axes de l'ellipsoïde des indices.

Premier cas : milieu uniaxe Oz = axe optique. Incident suivant Ox. Diffusé suivant Oy.

Incident	Indice	Diffusé	Indice	Composantes d'un doublet BRILLOUIN	tgα	Valeurs de α pour divers cristaux : Quartz $n_o = 1{,}554$, $n_e = 1{,}563$	$PO_4H_2NH_4$ $n_o = 1{,}523$, $n_e = 1{,}479$	Calcite $n_o = 1{,}66$, $n_e = 1{,}48$
I	n_e	I	n_e	B_1	n_e/n_e	45°	45°	45°
		i	n_o	B_2	n_o/n_e	44° 51′	45° 51′	48° 14′
i	n_o	I	n_e	B_2	n_e/n_o	45° 9′	44° 9′	41° 40′
		i	n_o	B_3	n_o/n_o	45°	45°	45°

Deuxième cas : milieu uniaxe Oz = axe optique. Incident suivant Oz. Diffusé suivant Oy.

Incident	Indice	Diffusé	Indice	Composantes d'un doublet BRILLOUIN	tgα	Valeurs de α pour la calcite
I	n_o	I	n_o	B_1	n_o/n_o	45°
		i	n_e	B_2	n_e/n_o	41° 40′
i	n_o	I	n_o	B_1	n_o/n_o	45°
		i	n_e	B_2	n_e/n_o	41° 40′

Troisième cas : milieu biaxe. Incident suivant Ox. Diffusé suivant Oy.

Incident	Indice	Diffusé	Indice	Composantes d'un doublet BRILLOUIN	tgα	Valeurs de α pour SO_4Cu, 5 H_2O $n_x = 1,514$ $n_y = 1,539$ $n_z = 1,543$
I	n_z	I	n_z	B_1	1	45°
		i	n_x	B_2	n_x/n_z	44° 28'
i	n_y	I	n_z	B_3	n_z/n_y	45° 4'
		i	n_x	B_4	n_x/n_y	44° 32'

Ces exemples nous montrent que, tant que les différences d'indice qui interviennent sont inférieures à 5/100, la correction d'anisotropie à faire sur l'orientation de l'onde acoustique est très faible. Le fait peut-être le plus important qui découle des considérations précédentes est que, lorsque l'on travaille en lumière incidente polarisée sur un cristal anisotrope, les composantes I et *i* de la lumière diffusée sont incohérentes entre elles. On ne peut donc pas avoir l'espoir de mesurer le facteur de dépolarisation en cherchant l'orientation de l'analyseur pour laquelle l'intensité de la lumière diffusée est maximum.

II. CALCUL DES INTENSITÉS DE DIFFUSION

A. Rappel de propriétés des constantes élasto-optiques.

Une méthode de calcul des intensités diffusées consiste à admettre que les longueurs d'ondes actives dans la diffusion sont pratiquement infinies. Les biréfringences produites par les déformations associées à une onde acoustique sont alors données par les mêmes expressions que lorsque les déformations sont statiques.

Les biréfringences dues aux déformations statiques sont fournies par les constantes élasto-optiques de POCKELS [3] :

Le champ électrique $\vec{E}$ et le vecteur déplacement $\vec{D}$ sont liés par la relation $\vec{E} = [\beta]\vec{D}$ où $[\beta]$ représente le tenseur des imperméabilités. En absence de déformations, lorsque l'on prend comme axes *oxyz* ceux de l'ellipsoïde des indices :

$$[\beta] = \begin{vmatrix} \beta_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{zz} \end{vmatrix}$$

Lorsque le cristal est déformé :

$$[\beta] = \begin{vmatrix} \beta_{xx} + \Delta\beta_{xx} & \Delta\beta_{xy} & \Delta\beta_{xz} \\ \Delta\beta_{yx} & \beta_{yy} + \Delta\beta_{yy} & \Delta\beta_{yz} \\ \Delta\beta_{zx} & \Delta\beta_{zy} & \beta_{zz} + \Delta\beta_{zz} \end{vmatrix}$$

avec :

$$\Delta\beta_{xx} = p_{11}x_x + p_{12}y_y + p_{13}z_z + p_{14}y_z + p_{15}z_x + p_{16}x_y$$
$$\vdots$$
$$\Delta\beta_{xy} = p_{61}x_x + \dots\dots\dots\dots + p_{66}x_y$$

et :

$$x_x = \frac{\partial u}{\partial x} \;\dots\dots\; x_y = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

u, v, w représentant les élongations du point qui, en absence de déformation, se trouve en x, y, z. Les p_{ik} constituent les constantes élasto-optiques de POCKELS. Le nombre de ces constantes dépend des éléments de symétrie du cristal ; il est indiqué correctement dans la référence 4.

Il est facile de déduire de ce qui précède le tenseur des susceptibilités électriques $[k]$, tel que $\vec{D} = (1 + 4\pi[k])\vec{E}$.

En l'absence de déformation :

$$[k] = \begin{vmatrix} k_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & k_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & k_{zz} \end{vmatrix} = [k_0]$$

Après déformation :

$$[k] = \begin{vmatrix} k_{xx} + \delta k_{xx} & \delta k_{xy} & \delta k_{xz} \\ \delta k_{yx} & k_{yy} + \delta k_{yy} & \delta_{yz} \\ \delta k_{zx} & \delta k_{zy} & k_{zz} + \delta k_{zz} \end{vmatrix}$$

Lorsque l'on considère les δ_{ik} comme infiniment petits, on trouve :

$$\delta k_{xx} = -\frac{n_x^4}{4\pi}[p_{11}x_x + \dots + p_{16}x_y]$$

$$\delta k_{yy} = -\frac{n_y^4}{4\pi}[p_{21}x_x + \dots + p_{26}x_y]$$
$$\vdots$$
$$\delta k_{xy} = -\frac{n_x^2 n_y^2}{4\pi}[p_{61}x_x + \dots + p_{66}x_y]$$

Nous verrons que les δ_{ik} interviennent au carré dans l'expression des intensités. Il en résulte que, même dans les milieux faiblement anisotropes, la correction de biréfringence doit être faite. Dans le quartz, par exemple :

$$n_e^8 = 35{,}62 \quad n_e^4 n_o^4 = 34{,}80 \quad n_o^8 = 34{,}01$$

Pour la calcite :

$$n^4_e\, n^4_o = 36{,}26 \quad n^8_o = 57{,}15 \quad n^8_e = 23$$

Pour le phosphate d'ammonium :

$$n^4_e\, n^4_o = 25{,}7 \quad n^8_o = 28{,}92 \quad n^8_e = 23$$

B. Théorie de la diffusion de la lumière par une onde d'agitation thermique, du point de vue continu.

Envisageons une onde d'agitation thermique :

$$\vec{u} = \vec{u_0} \cos 2\pi\, (Nt - \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \varphi)$$

avec :

$$\vec{u}\ (u_x\ u_y\ u_z)$$

$\vec{u_0}$ de cosinus directeurs α, β, γ; $\vec{r}_{(xyz)}$ = distance à l'origine du point d'élongation $\vec{u}$.

$\vec{\chi}$ de cosinus directeurs l, m, n.

Les déformations du cristal qui lui sont associées sont définies macroscopiquement par :

$$x_x = \frac{\partial u_x}{\partial x} = 2\,\pi\alpha\, l\, u_0\, \chi \sin 2\pi\, (Nt - \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \varphi)$$

$\vdots$

$$x_y = \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} = 2\pi(\alpha m + \beta l)\, u_0 \chi \sin 2\pi\, (Nt - \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \varphi)$$

Les termes δk_{ij} sont de la forme :

$$\Delta\, k_{ij} \sin 2\pi\, (Nt - \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \varphi)$$

avec :

$$\Delta\, k_{xx} = -\frac{n^4_x}{2} [p_{11}\, \alpha l + p_{12}\, \beta m + p_{13}\, \gamma n + p_{14} (m\gamma + n\beta) + p_{15}\, (n\alpha + l\gamma) + p_{16}\, (l\beta + m\alpha)]\, u_0\, \chi$$

$\vdots$

$$\Delta\, k_{xy} = -\frac{n^2_x\, n^2_y}{2} [\, p_{61}\, \alpha l + \dots + p_{66}\, (l\beta + m\alpha)]\, u_0\, \chi$$

ce que nous écrirons :

$$\Delta\, k_{xx} = -\frac{n^4_x}{2} u_0\, \chi\, B_{xx}$$

$\vdots$

$$\Delta\, k_{xy} = -\frac{n^2_x\, n^2_y}{2} u_0\, \chi\, B_{xy}$$

avec :

$$B_{xx} = p_{11}\, \alpha l + p_{12}\, \beta m + p_{13}\, \gamma n + p_{14}\, (m\gamma + n\beta) + p_{15}\, (n\alpha + l\gamma) + p_{16}\, (l\beta + m\alpha)$$

$$B_{yy} = p_{21}\, \alpha l + p_{22}\, \beta m + p_{23}\, \gamma n + p_{24}\, (m\gamma + n\beta) + p_{25}\, (n\alpha + l\gamma) + p_{26}\, (l\beta + m\alpha)$$

$\vdots$

$$B_{xy} = p_{61}\, \alpha l + p_{62}\, \beta m + p_{63}\, \gamma n + p_{64}\, (m\gamma + n\beta) + p_{65}\, (n\alpha + l\gamma) + p_{66}\, (l\beta + m\alpha)$$

Les équations de MAXWELL s'écrivent :

$$\text{curl}\, \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{Curl}\, \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad \text{avec}\ \vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$$

Comme :

$$\vec{P} = [k]\, \vec{E} = [k_0]\, \vec{E} + [\Delta\, k] \sin 2\pi\, (Nt - \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \varphi) . \vec{E}$$

$$\text{Curl}\, \vec{H} = \frac{1}{c} [\varepsilon_0] \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} ([\Delta\, k] \sin 2\pi\, (Nt - \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \varphi) . \vec{E})$$

$$\text{Curl}\, \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

L'idée fondamentale ([5]) consiste à considérer les divers champs comme la superposition du champ $\vec{E_0}$, $\vec{H_0}$ existant dans le cristal non déformé et d'un champ $\vec{E_1}$ $\vec{H_1}$ qui doit rendre compte des phénomènes de diffusion. D'où :

$$\text{Curl}\, (\vec{H_0} + \vec{H_1}) = \frac{1}{c} [\varepsilon_0] \frac{\partial}{\partial t} (\vec{E_0} + \vec{E_1}) + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left[[\Delta\, k] \sin 2\pi\, (Nt - \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \beta)\, (\vec{E_0} + \vec{E_1}) \right]$$

$$\text{Curl}\, (\vec{E_0} + \vec{E_1}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{H_0} + \vec{H_1})$$

Si on néglige les termes du second ordre par rapport aux déformations :

$$[\Delta\, k]\, [\vec{E_0} + \vec{E_1}] \sim [\Delta\, k]\, \vec{E_0}$$

Comme on a supposé :

$$\text{Curl}\, \vec{H_0} = \frac{1}{c} [\varepsilon_0] \frac{\partial \vec{E_0}}{\partial t} \qquad \text{Curl}\, \vec{E_0} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H_0}}{\partial t}$$

On obtient finalement :

$$\text{Curl}\, \vec{H_1} = \frac{1}{c} [\varepsilon_0] \frac{\partial \vec{E_1}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} ([\Delta\, k] \sin 2\pi\, (Nt - \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \varphi) . \vec{E_0}$$

$$\text{Curl}\, \vec{E_1} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t})$$

Ces équations sont celles que l'on obtient lorsque l'on étudie les champs $\vec{E_1}$ et $\vec{H_1}$ résultant de la polarisation :

$$\vec{P_1} = [\Delta k] \sin 2\pi\, (Nt - \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \varphi) . E_0$$

Si l'on pose :

$$\vec{E_0} = \vec{A} \sin 2\pi\, (\nu_0 t - n_0\, \vec{k_0} \cdot \vec{r})$$

avec :

$$[\vec{k_0}] = \frac{1}{\lambda} \qquad \varphi = \frac{c}{n_0}$$

$$\vec{P_1} = \tfrac{1}{2}\, \vec{A}\, [\Delta k] \cos 2\pi\, [(\nu_0 - N)\, t - (n_0 \vec{k_0} - \vec{\chi}) \cdot \vec{r} - \varphi] - \tfrac{1}{2}\, \vec{A}\, [\Delta k] \cos 2\pi\, [(\nu_0 + N)\, t - (n_0 \vec{k_0} + \vec{\chi}) \cdot \vec{r} + \varphi]$$

ce que l'on écrira symboliquement :

$$\vec{NP_1} = \pm \tfrac{1}{2} \vec{A}\,[\Delta k] \cos 2\pi\,[(\nu_0 \mp \varphi)\, t - (n_0 \vec{k_0} \mp \vec{\chi}) . \vec{r} \mp \varphi]$$

On voit ainsi apparaître les fréquences de diffusion $\nu_1 = \nu_0 \mp N$.

Le calcul de l'intensité de la lumière diffusée par l'onde élastique nécessite la connaissance des champs $\vec{E_1}$ et $\vec{H_1}$ en un point D du cristal situé à une distance R très éloignée de l'origine O, supposée au milieu du volume diffusant. Pour fixer les idées, nous supposerons que le cristal est constitué par un cube de côté L et le volume diffusant par un cube de côté a, ces deux cubes ayant pour centre O.

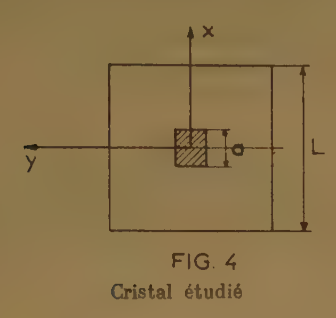


FIG. 4
Cristal étudié

Nous supposerons que les axes Ox, y, z, sont ceux de l'ellipsoïde des indices et que la lumière incidente se propage suivant Ox ; nous admettrons qu'elle est polarisée, le vecteur lumineux étant dirigé suivant : Oz ($|\vec{A}| = A_z$). Il en résulte que l'indice régissant sa vitesse de propagation est n_z. Nous nous

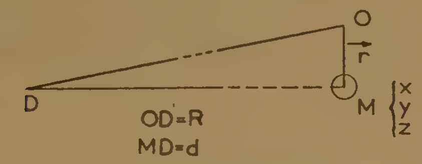


Fig. 5. — Position de D par rapport à un élément de volume diffusant.

proposons de calculer l'intensité diffusée suivant Oy, lorsque le vecteur lumineux de l'onde diffusée est dirigé suivant Ox (indice correspondant : n_x).

Evaluons le champ dE_{1x} produit en D par l'élément de volume qui entoure $M(xyz)$ situé à une distance $\vec{r}$ de l'origine. La formule du rayonnement du dipôle fournit :

$$dE_{1x} = -\frac{1}{dc^2} . \frac{d^2 P_{1x}}{dt^2} . dv$$

P_{1x} étant pris à l'instant $t - \dfrac{dn_x}{c}$:

$$dE_{1x} = \pm \frac{4\pi^2 \nu_1^2}{dc^2} \tfrac{1}{2} A_z . \Delta k_{xz} \cos 2\pi \left[\nu_1 \left(t - \frac{dn_x}{c}\right) - (n_z \vec{k_0} \mp \vec{\chi})\, \vec{r} \mp \varphi\right] dv$$

Comme $d = R - \vec{j}.\vec{r}$ avec $\vec{j}$ vecteur unitaire porté par Oy, on obtient, en posant $\vec{j}.\dfrac{\nu_1}{c} = \vec{k_1}$ = vecteur d'onde diffusée :

$$dE_{1x} \sim \pm \frac{2\pi^2 \nu_1^2}{Rc^2} . A_z . \Delta k_{xz} . \cos 2\pi \left[\nu_1 \left(t - \frac{Rn_x}{c}\right) \mp \varphi + (-n_z \vec{k_0} \pm \vec{\chi} + n_x \vec{k_1})\, \vec{r}\right] dv$$

Le champ total E_{1x} produit par le volume diffusant est :

$$E_{1x} = \int_{\text{(volume diffusant)}} dE_{1x}$$

Pour calculer E_1, nous poserons :

$$\nu_1 \left(t - \frac{Rn_x}{c}\right) \mp \varphi = \alpha$$

$$\vec{M} = -n_z \vec{k_0} \pm \vec{\chi} + n_x \vec{k_1}$$

$$E_{1x} = \pm \frac{2\pi^2 \nu_1^2 A_z}{Rc^2} \Delta k_{xz} \int_{\text{(volume diffusant)}} \cos 2\pi\, (\alpha + \vec{M} . \vec{r})\, dv$$

Lorsque l'on tient compte du fait que :

$$\int \cos 2\pi\, (\alpha + \vec{M} . \vec{r})\, dv = \frac{e^{2\pi i \alpha}}{2} \int e^{2\pi i (\vec{M} . \vec{r})} dv + \frac{e^{-2\pi i \alpha}}{2} \int e^{-2\pi i (\vec{M} . \vec{r})} dv$$

on constate immédiatement que, lorsque l'on représente par Mx, My, Mz les composantes de M :

$$E_{1x} = \pm \frac{2\pi^2 \nu_1^2}{Rc^2} A_z \Delta k_{xz} . J . \cos 2\pi \left[\nu_1 \left(t - \frac{Rn_x}{c}\right) \mp \varphi\right]$$

avec :

$$J = a_3 \frac{\sin \pi . M_x . a}{\pi M_x a} \; \frac{\sin \pi M_y . a}{\pi . M_y . a} \; \frac{\sin \pi M_z a}{\pi M_z a}$$

Nous n'expliciterons pas pour l'instant la valeur de J. Nous noterons seulement que J passe par un maximum très accentué, égal à a^3, pour $Mx = My = Mz = 0$, soit :

$$-n_z \vec{k_0} \pm \vec{\chi} + n_x \vec{k_1} = 0$$

L'onde active de la théorie quantique est celle qui apporte une contribution prépondérante dans la théorie électromagnétique.

Comme l'onde diffusée est pratiquement plane, le champ magnétique est dirigé suivant Oz et à la valeur $H_{1z} = n_x E_{1x}$.

Le vecteur de Poynting en D a pour amplitude :

$$\frac{c}{4\pi} n_x E^2_{1x} = \frac{c}{4\pi} n_x \cdot \frac{4\pi^4 \nu^4_1}{R^2 c^4} A^2_z \Delta k^2_{xz} \cdot$$

$$J^2 \cos^2 2\pi \left[\nu_1 \left(t - \frac{Rn_x}{c}\right) \mp \rho\right]$$

Sa valeur moyenne, qui représente l'éclairement de l'unité de surface normale en D au faisceau diffusé, est :

$$\frac{c}{8\pi} \cdot n_x \cdot \frac{4\pi^4 \nu^4_1}{R^2 c^4} \cdot A^2_z \cdot \Delta k^2_{xz} J^2$$

Cet éclairement correspond à une intensité de diffusion :

$$dI_{zx} = \frac{c}{8\pi} n_x \frac{4\pi^4 \nu^4_1}{c^4} A^2_z \cdot \Delta k^2_{xz} \cdot J^2 \quad (3)$$

On a l'habitude de faire intervenir l'intensité incidente I_0 de la lumière naturelle dans le cristal. Cela nous conduit à poser :

$$\frac{I_0}{2} = \frac{c}{8\pi} n_z A^2_z$$

et à écrire :

$$dI_{zx} = \frac{I_0}{2} \cdot \frac{n_x}{n_z} \cdot \frac{4\pi^4}{\lambda^4} \cdot \Delta k^2_{xz} \cdot J^2$$

Sauf dans le cas des corps très fortement biréfringents, on pourra négliger la différence qui existe entre n_x et n_z et écrire :

$$dI_{zx} = \frac{I_0}{2} \cdot \frac{4\pi^4}{\lambda^4} \cdot \Delta k^2_{xz} \cdot J^2$$

ou, en explicitant Δk_{xz}.

$$dI_{zx} = \frac{I_0}{2} \cdot \frac{4\pi^4}{\lambda^4} \cdot \frac{n^4_x\, n^4_z}{4} \cdot B^2_{xz} \cdot J^2 \cdot u^2_0 \cdot \chi^2$$

Il reste à déterminer u_0, amplitude maximum de l'onde d'agitation thermique. On écrira que l'énergie de cette onde est, aux températures usuelles, égale à $\frac{kT}{2}$ où k représente la constante de Boltzmann, T la température absolue. D'où :

$$\tfrac{1}{2}\rho\tau u^2_0 4\pi^2\chi^2 V^2 = \frac{kT}{2}$$

avec ρ = densité du cristal, τ = volume du cristal.

et :
$$4\pi^2 \chi^2 u^2_0 = \frac{kT}{\rho V^2 \tau} \quad (4)$$

$$dI_{zx} = \frac{I_0}{2} \cdot \frac{\pi^2}{\lambda^4} \cdot \frac{kT}{\rho V^2} \cdot \frac{n^4_x\, n^4_z}{4} \cdot B^2_{xz} \frac{J^2}{\tau}$$

C. Etude de la diffusion Rayleigh par toutes les ondes d'agitation thermique qui sillonnent le cristal.

Les vecteurs d'ondes acoustiques $\vec{\chi}$ (χl, χm, χn) ne sont pas quelconques. Il convient de ne retenir que les ondes qui, dans le cristal, constituent un système d'ondes stationnaires. Lorsque l'on a affaire à un cube de côté L, on obtient les conditions :

$$\chi l = \frac{a}{2L}; \quad \chi m = \frac{b}{2L}; \quad \chi n = \frac{c}{2L}$$

où a, b, c sont trois nombres entiers tous les trois positifs ou négatifs. Les extrémités de ces divers vecteurs d'ondes constituent un réseau cubique simple Γ dont la maille élémentaire a un côté de longueur $\frac{1}{2L}$, soit un volume $\frac{1}{8\tau}$ avec $\tau = L^3$.

Les trois axes $Oxyz$ permettent de décomposer ce réseau en huit octets ; pour représenter l'ensemble des ondes élastiques, il faut retenir deux octets : l'un limité par $Oxyz$ positifs, l'autre par $Oxyz$ négatifs.

De même, les extrémités du vecteur ;

$$\vec{M} = -n_z \vec{k_0} \mp \vec{\chi} + n_x \vec{k_1}$$

décrivent, du fait que $\vec{k_0}$ est donné et que $\vec{k_1}$ est sensiblement constant pour les ondes actives, un réseau cubique simple se déduisant du précédent par la translation :

$$-n_z \vec{k_0} + n_x \vec{k_1}$$

Il est toujours possible de choisir τ assez grand, soit $\frac{1}{8\tau}$ suffisamment petit, pour que ce réseau cubique coïncide avec Γ et possède un nœud à l'origine des coordonnées.

L'intensité totale observée S s'obtient en sommant dI_{zx} pour tous les nœuds de réseau Γ(6). Plaçons-nous tout d'abord dans le cas où :

$$\vec{M} = -n_z \vec{k_0} - \vec{\chi} + n_x \vec{k_1} \quad \text{(rayonnement antistokes).}$$

Comme les ondes actives s'écartent très peu de la condition $\vec{M} = 0$, on a :

$$S = \Sigma dI_{zx} = \frac{I_0}{2} \frac{\pi^2}{\lambda^4} \cdot \frac{kT}{\rho V^2} \cdot \frac{n^4_x\, n^4_z}{4} \frac{1}{\tau} \cdot B^2_{xz} \Sigma J^2$$

Il est possible, lorsque τ est assez grand, de remplacer la somme par une intégrale. Il suffit de dénombrer les nœuds du réseau Γ situés dans le volume dM_x, dM_y, dM_z, soit :

$$8\tau\, dM_x\, dM_y\, dM_z$$

$$\Sigma J^2 = \frac{1}{4} \cdot 8\tau \int_{\text{réseau } \tau} J^2\, dM_x\, dM_y\, dM_z$$

On est ramené à intégrer des expressions du type :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi Ma}{(\pi Ma)^2} dM = \frac{1}{\pi a} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 t}{t^2} dt = \frac{1}{a}$$

d'où :

$$\Sigma J^2_i = \frac{1}{4}\, 8\, \tau\, a^6 \frac{1}{a^3} = 2\, \tau\, a^3 \qquad (5)$$

et :

$$S = \frac{I_0}{2}\, \frac{\pi^2}{\lambda^4}\, \frac{kT}{\rho V^2}\, \frac{n^4_x\, n^4_z}{2}\, a^3\, B^2_{xz}$$

Le rayonnement STOKES fournit une contribution égale. Lorsque l'on observe la totalité du rayonnement, on obtient finalement, pour les fréquences de diffusion $\nu_1 = \nu_0 \pm N$, une intensité :

$$I_{zx} = 2\, S = I_0 \frac{\pi^2}{2\, \lambda^4}\, n^4_x \,.\, n^4_z \,.\, kT \,.\, \frac{B^2_{xz}}{\rho V^2} \,.\, a^3$$

I_{zx} est bien proportionnel au volume diffusant et indépendant du volume τ du cristal. Ces résultats, évidents *a priori*, n'apparaissent pas lorsque l'on se borne à envisager l'onde qui correspond à la condition $\vec{M} = 0$.

Le cas particulier qui vient d'être traité peut facilement se généraliser. Lorsque, dans les conditions précisées précédemment, l'onde incidente est polarisée et a une vitesse de propagation régie par l'indice n_i, l'onde diffusée dont le vecteur lumineux correspond à l'indice n_k fournit une intensité :

$$I_{ik} = I_0 \frac{\pi^2}{2\, \lambda^4} \,.\, n^4_i \,.\, n^4_k \,.\, kT \,.\, \frac{B^2_{ki}}{\rho V^2} \,.\, a^3$$

Dans le cas du chlorure de sodium, les valeurs des coefficients B_{kl}, lorsque l'on prend comme axes *oxyz* les axes quaternaires, sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

L'intensité diffusée en lumière naturelle est :

$$I = I_0\, a^3 \frac{\pi^2}{2\, \lambda^4}\, n^8\, kT \left[2\, \frac{p^2_{12} + p^2_{44}}{c_{11} + c_{12} + 2\, c_{44}} + \frac{p^2_{44}}{c_{44}} \right]$$

On retrouve bien la formule établie par LÉONTOVICH et MANDELSTAM (7).

D. Conditions pratiques de vérification des formules précédentes.

La figure 6 indique le schéma de principe du dispositif expérimental utilisé. Tout se passe comme si

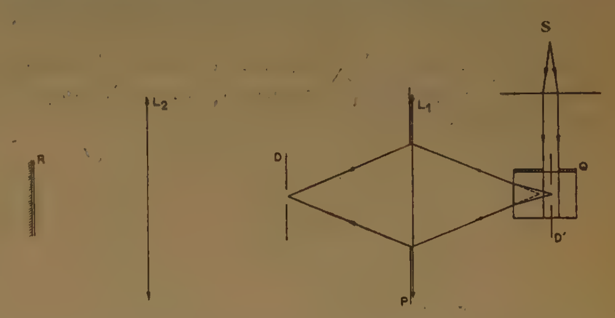


Fig. 6. — Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé.
Q = diaphragme limitant le faisceau incident.
C = cristal.
D = diaphragme de champ.
D' = image de D à travers L_1 et le cristal.
P = diaphragme d'ouverture.

la source incidente était ponctuelle et envoyait sur le cristal un faisceau lumineux limité par le diaphragme Q percé d'un trou de faibles dimensions.

Direction du vecteur lumineux incident	Direction du vecteur lumineux diffusé	Onde longitudinale	Onde transversale	Onde transversale
		$V = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2\, c_{44}}{2\, \rho}}$	$V = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$	$V = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}}$
		$l = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $m = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $n = 0$	$l = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $m = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $n = 0$	$l = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $m = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $n = 0$
		$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $\gamma = 0$	$\alpha = 0$ $\beta = 0$ $\gamma = 1$	$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $\beta = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ $\gamma = 0$
I	I	p^2_{12}	0	0
	i	0	$\frac{p^2_{44}}{2}$	0
i	I	0	$\frac{p^2_{44}}{2}$	0
	i	p^2_{44}	0	0

Le faisceau diffusé n'est plus constitué par de la lumière parallèle. Nous admettrons que lorsque l'angle solide qui permet de définir l'étendue du faisceau incident est faible, l'intensité lumineuse du volume diffusant est encore fournie par les formules théoriques précédentes.

Le dispositif d'observation est constitué par deux lentilles L_1 et L_2 placées devant un récepteur photo-électrique R. L'ouverture du faisceau diffusé est déterminée par le diaphragme P placé devant la lentille L_1. Le champ est déterminé par le diaphragme D, dont L_1 et le cristal donnent l'image D'. Pour nous placer dans les conditions précédemment envisagées, nous admettrons que les écrans Q et D sont percés de trous carrés de côtés a. Le volume diffusant est alors pratiquement constitué par un cube de volume a^3.

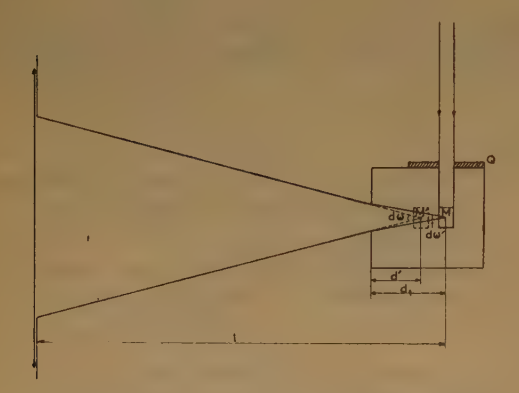


Fig. 7. — Etude de l'ouverture du faisceau diffusé.

La lumière diffusée par le point M, centre du cube précédent, est contenue dans l'angle solide $d\omega'$. On voit immédiatement que :

$$d\omega' = \frac{s}{l^2\, n^2}\left[1 + \frac{2\, d_1}{l}\, \frac{n-1}{n}\right]$$

n étant l'indice du cristal.

Deux facteurs interviennent donc dans la détermination de $d\omega'$:

a) l'indice du cristal n ;

b) la distance d_1 de M à la face de sortie du cristal. Lorsque $\frac{d_1}{l}$ est négligeable :

$$d\omega' = \frac{s}{l^2}\, \frac{1}{n^2}$$

Maintenant que les conditions géométriques sont précisées, nous envisagerons le cas particulier précédent (vecteur champ électrique incident parallèle à Oz, vecteur champ électrique diffusé parallèle à Ox) :

La donnée est le flux Φ_0 qui, en lumière naturelle, tombe sur le cristal, et qui garde une valeur constante lorsque les paramètres géométriques du montage restent constantes. En lumière polarisée, le flux est donc $\frac{\Phi_0}{2}$.

Par suite de la réflexion sur la face d'entrée du cristal, le flux qui le traverse est en lumière polarisée :

$$\Phi'_0 = \frac{\Phi_0}{2}\, \frac{4\, n_z}{(n_z+1)^2} = \frac{c}{8\pi}\, n_z\, A^2_z\, a^2$$

La combinaison de (3), (4) et (5) conduit à une intensité de diffusion :

$$I_{zx} = \frac{2}{(n_z+1)^2}\, \frac{\pi^2}{\lambda^4}\, n^5_x\, n^4_z\, \frac{kT}{\rho V^2}\, B^2_{xz}\, a\, \Phi_0$$

Le flux diffusé dans l'angle solide $d\omega'$ est :

$$\Phi'_{zx} = I_{zx}\, d\omega' = I_{zx} \cdot \frac{s}{l^2} \cdot \frac{1}{n^2_x}$$

lorsque l'on suppose que $\frac{d_1}{l}$ est négligeable.

Le flux que l'on observe est, par suite de la réflexion sur la face de sortie du cristal :

$$\Phi_{zx} = \Phi'_{zx} \cdot \frac{4\, n_x}{(n_x+1)^2}$$

Finalement :

$$\Phi_{zx} = \frac{16\, n^4_x\, n^4_z}{(n_x+1)^2 (n_z+1)^2}\, \frac{\pi^2}{2\lambda^4}\, \frac{kT}{\rho V^2}\, B^2_{xz}\, a\, \Phi_0\, \frac{s}{l^2}$$

Même lorsque l'on veut comparer entre elles les composantes de la lumière diffusée en lumière incidente polarisée, il est nécessaire de tenir compte de la formule précédente, qui peut s'écrire, sous sa forme générale :

$$\Phi_{lk} = \frac{16\, n^4_l\, n^4_k}{(n_l+1)^2(n_k+1)^2} \cdot \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{kT}{\rho V^2}\, B^2_{kl}\, a.\Phi_0\, \frac{s}{l^2}$$

E. Examen des divers facteurs intervenant dans la diffusion Rayleigh.

Admettons pour un instant l'hypothèse de base de la théorie précédente (assimilation des déformations qui se propagent avec l'onde acoustique à des déformations statiques). Il convient alors d'exprimer les constantes élasto-optiques du point de vue moléculaire. Ce travail ayant été effectué par ailleurs dans le cas du chlorure de sodium ([8]), nous résumerons seulement la méthode qui peut être suivie dans un cas particulier : nous supposerons le cristal cubique ; chaque maille élémentaire, de côtés a parallèles aux axes $Oxyz$ contiendra une particule située à son sommet. Lorsque le cristal n'est pas

déformé, la polarisabilité de cette particule est α_0. Lorsque des déformations existent, on peut admettre que les expressions qui les lient aux variations de polarisabilité sont de même forme que celles qui relient déformations et variations de susceptibilité électrique. Nous écrirons donc les nouvelles polarisabilités $\alpha_0 + [\alpha]$, les termes de $[\alpha]$ étant de la forme :

$$\alpha_{xx} = \alpha_0 + ax_x + by_y + bz_z \quad \alpha_{yz} = cy_z$$
$$\alpha_{yy} = \alpha_0 + bx_x + ay_y + bz_z \quad \alpha_{zx} = cz_x$$
$$\alpha_{zz} = \alpha_0 + bx_x + by_y + az_z \quad \alpha_{xy} = cx_y$$

Supposons par exemple l'existence d'une déformation z_z et l'application d'un champ électrique parallèle à Oy. L'unité de volume non déformé devient $1 + z_z$, la polarisabilité de chaque particule $\alpha_0 + bz_z$. Lorsque l'on admet les hypothèses de LORENTZ, le champ interne est égal à :

$$E_y + \frac{4\pi}{3}\left(1 + \frac{2}{5}z_z\right)P_y - 4{,}8\, z_z\, P_y$$

Du point de vue microscopique, la polarisabilité par unité de volume s'écrit :

$$P_y = (\alpha_0 + bz_z)\frac{1}{a^3(1+z_z)}\left[E_y + \frac{4\pi}{3}\left(1 + \frac{2}{5}z_z\right)P_y - 4{,}8\, z_z\, P_y\right]$$

soit :

$$P_y = \frac{E_y}{\dfrac{a^3}{\alpha_0} - \dfrac{4\pi}{3}} - z_z \frac{\dfrac{a^3}{\alpha_0} - \dfrac{ba^3}{\alpha_0^2} - \dfrac{8\pi}{15} + 4{,}8}{\left(\dfrac{a^3}{\alpha_0} - \dfrac{4\pi}{3}\right)^2} E_y$$

Du point de vue macroscopique :

$$P_y = kE_y - \frac{n^4}{4\pi} p_{12}\, z_z\, E_y$$

D'où :

$$p_{12} = + \frac{4\pi}{n^4} \frac{\dfrac{a^3}{\alpha_0} - \dfrac{ba^3}{\alpha_0^2} - \dfrac{8\pi}{15} + 4{,}8}{\left(\dfrac{a^3}{\alpha_0} - \dfrac{4\pi}{3}\right)^2}$$

Trois facteurs interviennent :

la variation de densité $\left(\text{terme en } \dfrac{a^3}{\alpha_0}\right)$;

la variation de polarisabilité $\left(\text{terme en } -\dfrac{ba^3}{\alpha^2_0}\right)$;

la variation de champ interne $\left(\text{terme en } -\dfrac{8\pi}{15} + 4{,}8\right)$.

Il y a additivité des trois effets.

Afin de mettre en évidence les importances relatives de ces trois facteurs, nous indiquerons ci-dessous leurs contributions respectives pour les constantes élasto-optiques du chlorure de sodium.

	p_{11}	p_{12}	p_{44}
Variation de densité	0,36	0,36	0
Variation de polarisabilité	— 0,34	— 0,12	— 0,08
Variation de champ interne	0,12	— 0,06	— 0,09
Val. de la constante élasto-optique.	0,14	0,18	— 0,01

F. Conditions de validité de l'hypothèse de base de la théorie continue.

L'onde d'agitation thermique peut s'écrire :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \cos 2\pi\,(Nt - \vec{\chi}\cdot\vec{r} + \varphi) = \vec{u}_0 \cos 2\pi\,(Nt + \varphi)\cos 2\pi\,\vec{\chi}\cdot\vec{r} + \vec{u}_0 \sin 2\pi\,(Nt + \varphi)\sin 2\pi\,\vec{\chi}\cdot\vec{r}$$

Pour fixer les idées, plaçons-nous au voisinage de l'origine des coordonnées ; tant que $2\pi\,\vec{\chi}\cdot\vec{r}$ est inférieur à $\frac{1}{10}$ de radians, on peut écrire, en se bornant au premier ordre par rapport à $\vec{\chi}\cdot\vec{r}$:

$$\vec{u} = \vec{u}_0\, 2\pi\,\vec{\chi}\cdot\vec{r}\,\sin 2\pi\,(Nt + \varphi) + \vec{u}_0 \cos 2\pi\,(Nt + \varphi)$$

On a alors des déformations du type :

$$x_x = 2\pi\, u_0\, \chi\alpha l \sin 2\pi\,(Nt + \varphi)$$

A un instant donné, tout se passe comme si on avait affaire à une déformation constante. La théorie « continue » est valable dans la mesure où les particules agissant sur la particule située à l'origine des coordonnées se trouvent à l'intérieur du volume défini par la condition précédente. Pour les radiations lumineuses visibles, $1/\chi = \Lambda$ est de l'ordre de 4.000 Å ; cela correspond dans la direction la plus défavorable, à une valeur de r de l'ordre de 80 Å, soit une dizaine de mailles élémentaires.

G. Influence des défauts de réseau sur la diffusion de la lumière par un cristal.

Les défauts de réseau ont pour effet de fournir une lumière diffusée de même fréquence que la lumière incidente. Quelques cas particuliers possèdent une interprétation simple :

1° les défauts de réseau possèdent des dimensions géométriques très faibles et sont disposés au hasard. On observe une diffusion en $1/\lambda^4$;

2° les défauts de réseau sont répartis périodiquement. Lorsque les déformations sont faibles, la théorie de la diffusion de la lumière est analogue à

celle qui a été faite pour un onde d'agitation thermique : il suffit de faire N = 0 dans les expressions du type :

$$x_x = 2\pi u_0 \chi \alpha l \sin 2\pi (Nt - \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \varphi)$$

et d'envisager la diffusion par chaque terme de la série de FOURIER qui représente x_x, soit :

$$x_x = \Sigma_\chi 2\pi u_0 \chi \alpha l \sin 2\pi (- \vec{\chi} \cdot \vec{r} + \varphi)$$

Dans cette expressions, u_0 est une fonction de χ. Les composantes χ_x, χ_y, χ_z de χ sont telles que :

$$\chi_x = \frac{a_x\, p}{2\pi} \qquad \chi_y = \frac{a_y\, q}{2\pi} \qquad \chi_z = \frac{a_z\, r}{2\pi}$$

p, q, r représentant trois nombres entiers et a_x, a_y, a_z les translations primitives du réseau cristallin.

La condition (2) de diffusion s'écrit :

$$0 = - n_z \vec{k_0} \pm \vec{\chi} + n_x \vec{k_1} \quad \text{avec} \quad |\vec{k_0}| = |\vec{k_1}|$$

Lorsque le développement de χ_x contient des termes pour lesquels $u_0(\chi)$ passe par un maximum accentué, on doit s'attendre à des maxima de diffusion pour certaines longueurs d'ondes. C'est peut-être à cette cause que l'on peut attribuer les maxima de diffusion observés par FURTH et HUMPHREYS-OWEN sur le chlorure de sodium (9).

On constate aisément que dans ce cas les longueurs d'ondes pour lesquelles il y a un maximum de diffusion varient avec l'orientation du cristal. Envisageons, par exemple, un cristal cubique dans lequel les centres diffusants dus aux défauts de réseau constituent un réseau cubique de maille élémentaire a.

Dans le cas d'observation I, on obtient un maximum de diffusion pour :

$$\frac{\lambda}{n} = a$$

(λ = longueur d'onde de la lumière dans le cristal ; n = indice du cristal).

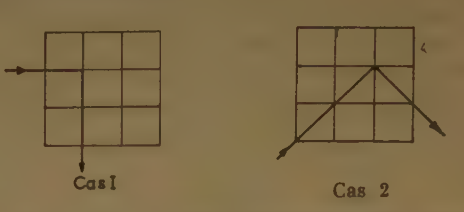


Fig. 8 — Etude de la lumière diffusée par les irrégularités du réseau en fonction de l'orientation

Dans le cas d'observation II, le maximum s'observe pour $\frac{\lambda'}{n} = a\sqrt{2}$, soit :

$$\lambda' = \sqrt{2}\, \lambda$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) TAMM. — *Zeit. f. Physik*, 1930, **60**, p. 345.
(2) CHANDRASEKHARAN. — *Curr. Sci.*, 1950, **19**, p. 371-372.
(3) POCKELS. — *Z. Krystalloptik.*, Teubner, Leipzig, 1906.
(4) BAGAVATHAM. — *Proc. Ind. of Acad of Sciences* (1942), **17**, (sect. N), p. 459.
(5) BRILLOUIN. — *La diffraction de la lumière par les ultra-sons*, *Actualités Scientifiques*, n° 59, Hermann, 1953.
(6) BARRIOL (J.) et CHAPELLE (J.). — A paraître au *Journal de Physique*.
(7) LÉONTOVICH et MANDELSTRAM. — *Phys. Z. Soviet Union*, 1932, **1**, 317.
(8) MARCK et Mlle TAUREL. — *Journ. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 8.
(9) FURTH et HUMPREYS-OWEN. — *Nature*, 1951, **167**, 715.

FORCES INTERMOLÉCULAIRES DE TRANSFERT DE CHARGE (*) (**)

par R. S. MULLIKEN (Chicago)

(*Manuscrit reçu le* 25-5-54)

Je voudrais exposer ici quelques idées sur l'interaction entre les molécules, et sur la structure et les spectres des complexes moléculaires. Je crois qu'elles montreront que, même à l'aide d'un très simple formalisme, la mécanique ondulatoire peut nous permettre d'aller très loin et d'arriver à bien des conclusions. Je veux parler ici de ce qu'on peut définir comme un nouveau type de force de cohésion entre les molécules et de quelques-uns de ses effets. Ce type de force n'est pas, en quelque sorte, entièrement nouveau puisqu'on en connaît depuis longtemps de nombreux exemples particuliers en physique et en chimie. Ce qui est nouveau est l'utilisation, au moyen de la mécanique quantique, d'une description assez simple pour s'étendre à une immense variété de cas, y compris les cas bien connus, mais aussi pour permettre de faire de nouvelles prévisions et d'expliquer les phénomènes spectroscopiques et autres qu'on n'avait pas pu expliquer jusqu'alors. On en a étendu les applications à de nombreux problèmes sur le mécanisme et le chemin des réactions chimiques qui sortent un peu du cadre de cet article. On discutera, cependant, dans cet exposé de ses applications aux forces intermoléculaires dans les liquides et les cristaux moléculaires et aux propriétés électriques et spectroscopiques des solutions et des cristaux.

L'idée de base est l'idée qualitativement familière que deux morceaux de matière, que ce soit des atomes, des ions positifs ou négatifs, des molécules ou même des solides, ont tendance à échanger des électrons c'est-à-dire à agir comme donneurs (D) ou accepteurs (A) d'électrons. On utilise ces termes dans la théorie des semi-conducteurs, mais ils s'appliquent aussi à d'authentiques phénomènes chimiques. D'après la mécanique quantique, on peut représenter l'interaction d'un donneur et d'un accepteur d'électrons en disant que quand deux de ces entités se réunissent, la fonction d'onde de leur association ou de leur combinaison peut s'écrire :

$$\Psi\,(D,\,A) = a\,\Psi_0\,(D\;A) + b\,\Psi_1\,(D^+\,A^-) \qquad (1)$$

Dans beaucoup de cas, le premier terme est le terme principal et correspond aux forces classiques intermoléculaires, comprenant les forces de dispersion de LONDON et des interactions électrostatiques entre moments dipolaires, etc., s'il y en a. Le trait caractéristique de notre fonction d'onde est l'introduction d'un second terme dans lequel un électron est passé du donneur à l'accepteur. Lorsque le donneur et l'accepteur ont une force presque égale, il doit y avoir un terme supplémentaire important :

$$\Psi(D,A) = a\Psi_0\,(D\,A) + b\Psi_1(D^+\,A^-) + c\Psi_2(D^-\,A^+) + \ldots \qquad (2)$$

Le coefficient b est égal ou plus grand que c, et a, dans la plupart des cas, est plus grand que les autres coefficients. Si D est un bon donneur et A un bon accepteur, on peut considérer le dernier terme de l'équation (2) comme négligeable. Si D et A sont des atomes ou des molécules identiques, alors naturellement $b = c$. Nous allons illustrer ceci par quelques exemples.

Un cas très simple est celui d'une molécule diatomique (ou, on peut substituer à un atome un radical tel qu'un radical méthyle). Par exemple, dans le cas de HCl, nous avons :

$$\Psi\,(HCl) = a\,\Psi_0\,(H - Cl) + b\,\Psi_1\,(H^+Cl^-) + \ldots \qquad (3)$$

Ici le terme principal Ψ_0 correspond à une liaison covalente qu'on peut représenter par une fonction d'onde de HEITLER-LONDON ou par une fonction d'onde du type des orbitales moléculaires localisées. Le second terme est ionique. On pourrait écrire une formule analogue pour la molécule d'hydrogène en remarquant que dans ce cas il y aurait un troisième terme comme dans l'équation (2) avec le coefficient $c = b$. Tandis que dans le cas de HCl, l'atome d'hydrogène est un donneur d'électrons vis-à-vis du chlore et le troisième terme peut être négligé sans inconvénient. L'équation (3) se rapporte au cas où le donneur et l'accepteur sont des atomes ou des radicaux ayant un nombre impair d'électrons.

Nous envisageons maintenant quelques cas intéressants que l'on ne connaissait pas bien aupa-

(*) Pour plus de détails, on peut se reporter à R. S. MULLIKEN *J. Am. Chem. Soc.* **72,** 600 (1950) ; **74,** 811 (1952) ; *J. Phys. Chem.*, **56,** 801 (1952). Voir aussi l'article n° 25 du Rapport O.N.R. de septembre 1951, conférence sur « Quantum Mechanical Methods in Valence Theory », publiée par l'Office de Recherches navales.

(**) Conférence faite au Centre de Chimie Théorique de France (Cycle 1953, Conférence n° 1). Traduite de l'anglais par Hélène BRION.

ravant, ceux de deux molécules qui se réunissent : les deux molécules ayant chacune un nombre *pair* d'électrons et étant dans un état électronique à couches complètes. Soit par exemple le système benzène-iode ; on pense qu'il se forme ici un complexe moléculaire 1 : 1. On peut écrire sa fonction d'onde ainsi :

$$\Psi(Bz.\ I_2) = a\Psi_0\ (Bz,\ I_2) + b\Psi_1\ (Bz^+ - I_2^-) + \ldots \quad (4)$$

Le premier terme ne comprend que les forces de dispersion de London et les interactions quadrupolaires, chacune des molécules prise isolément n'ayant ni moment dipolaire, ni charge ionique. Le second terme représente un état dans lequel un électron est passé d'une orbitale moléculaire du benzène à une orbitale moléculaire de l'iode. Or, empiriquement, on considère que l'iode, lorsqu'il est dissout dans le benzène, agit comme si sa molécule avait un moment dipolaire. On peut comprendre ce phénomène et d'autres en admettant que quelques molécules de benzène et d'iode se sont unies pour former des complexes moléculaires de structure correspondant à celle donnée par notre formule de l'équation (4) ; le moment dipolaire peut être attribué au terme $Bz^+ - I_2^-$ de l'équation (4). De fait, avec cette interprétation et en utilisant le moment dipolaire expérimental, — dans ce cas, $\mu = 0{,}70$ D pour les molécules du complexe 1 : 1 — nous obtenons pour les coefficients les valeurs : $b^2 = 0{,}03$, alors que $a^2 = 0{,}97$.

Un autre exemple est celui du benzène et du trinitrobenzène. Ce dernier n'a pas de moment dipolaire propre, mais de même ici, quand il est dissous dans le benzène (qui n'a pas non plus de moment dipolaire propre), on observe un moment dipolaire. On peut expliquer ceci de la même manière que dans le cas du système benzène-iode.

Un autre exemple est celui de l'iode-pyridine où on observe un phénomène analogue qui peut s'expliquer de la même manière. Dans ce cas, un atome d'azote remplace un carbone et un hydrogène du benzène. Ici, la pyridine possède déjà un moment dipolaire, mais quand l'iode est dissout dans la pyridine, on observe un plus grand moment dipolaire ce qui indique que b^2 peut atteindre la valeur 0,2 ou 0,25 pour le complexe $Py.I_2$.

Il apparaît dans ces exemples et sur de nombreux autres que le complexe moléculaire se stabilise par résonance entre deux fonctions d'onde primitives telles que Ψ_0 et Ψ_1 de l'équation (1) ou (4). Correspondant à cette énergie de stabilisation, nous pouvons parler d'une force de transfert de charge entre molécules. Cette sorte de force existerait d'une manière tout à fait générale entre n'importe quelle paire de molécules, quoiqu'elle puisse être très petite dans beaucoup de cas. Elle serait très appréciable quand les molécules sont assez dissemblables et que l'une est un bon donneur et l'autre un bon accepteur, mais elle existerait encore jusqu'à un certain point entre molécules semblables. Pour cette raison, elle peut avoir une importance pour déterminer la structure des cristaux moléculaires, à côté d'autres types de forces connus. Pour évaluer la stabilisation qui correspond à la fonction d'onde de l'équation (1) ou (4), nous devons utiliser la théorie des perturbations au second ordre, suivant laquelle l'énergie de stabilisation serait donnée par quelque chose comme :

$$\Delta E = \frac{W_{01}^2}{W_1 - W_0} \quad (5)$$

L'idée de stabilisation de l'association moléculaire par des forces de transfert de charge est encore actuellement à l'état empirique. Nous n'aurions pas pu prévoir facilement par la mécanique quantique qu'un terme de résonance tel que celui donné par l'équation (5) serait très important dans beaucoup de cas. Son importance est évidente principalement par le fait que l'on a souvent besoin de cette sorte d'interaction pour expliquer l'association des molécules. Cependant, nous pouvons essayer de la *retrouver* théoriquement. L'élément de matrice W_{01} serait en gros proportionnel à une intégrale de recouvrement, c'est-à-dire à l'intégrale dans tout l'espace du produit de l'orbitale moléculaire de la molécule donneur d'où l'électron est parti, par l'orbitale moléculaire de l'ion négatif de la molécule accepteur où l'électron est arrivé.

$$W_{01} = C \int \Phi_D\ \Phi_{A^-}\ d\tau \quad (6)$$

L'analyse montre que l'équation (6) doit contenir l'orbitale moléculaire Φ_{A^-} de *l'ion négatif*. Or, un ion négatif est notoirement plus grand que la molécule neutre correspondante, par exemple H^- est plus grand que H. De plus, dans un cas comme celui-ci, l'électron doit aller dans une orbitale moléculaire antiliante de la molécule accepteur, ce qui tend à créer une répulsion entre les atomes et à élargir considérablement l'orbitale. Par exemple, l'orbitale antiliante de plus basse énergie pour les deux atomes d'hydrogène dans une molécule d'hydrogène excitée est beaucoup plus grande que l'orbitale liante correspondante. Ainsi pouvons-nous peut-être comprendre comment le recouvrement que nous considérons peut-être si grand, même pour deux molécules qui sont à peine plus proches que dans un contact ordinaire de collision. Il serait autrement tout à fait surprenant que l'élément de matrice puisse être si grand.

Ensuite, comme je l'ai mentionné plus haut, les forces de transfert de charge peuvent apparaître également entre les molécules d'un cristal molécu-

laire. Considérons, par exemple, un cristal de benzène ou de quelque autre hydrocarbure aromatique. Pour ces molécules, le potentiel d'ionisation est tout à fait bas : c'est une condition importante pour avoir un bon donneur. Mais aussi, l'affinité électronique semble très considérable, ce qui signifie que de telles molécules peuvent être aussi bien des bons accepteurs. Si l'on va, maintenant, du benzène à des molécules aromatiques de plus en plus grosses, on atteint finalement le graphite. Dans le graphite, l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation sont égaux ; le potentiel d'ionisation est très bas ce qui en fait un bon donneur, tandis que l'affinité électronique est très grande, ce qui en fait aussi un bon accepteur. Ainsi ces forces peuvent avoir une importance pour déterminer comment, dans de tels cristaux, sont unies les molécules et comment elles sont orientées (voir ci-dessous).

Il y a deux autres aspects de cette simple théorie que nous pouvons déduire de la fonction d'onde de l'équation (1) ou (4). J'aimerais en parler brièvement. L'un concerne les propriétés d'orientation. Le genre de formule de l'équation (1) ou (4) permet de penser que l'importance du coefficient b peut dépendre de l'orientation des deux molécules qui forme le complexe. Le coefficient b serait très grand pour quelques unes des orientations et nul pour d'autres. Ceci peut s'appliquer de manière intéressante aux cristaux. Les forces de dispersion de LONDON et les autres forces électrostatiques ont aussi des propriétés d'orientation. Mais, nous avons maintenant une nouvelle sorte de propriété d'orientation : nous avons une force qui peut déterminer une autre orientation. On peut voir que le coefficient b est proportionnel à l'élément de matrice W_{01}, celui-ci étant, à son tour, approximativement proportionnel au recouvrement d'après l'équation (6). Il est facile de voir que cette intégrale de recouvrement peut être nulle par symétrie. Je pourrais facilement faire le schéma d'orbitales moléculaires et donner quelques exemples. Par exemple, celui du complexe formé entre la molécule de benzène et l'ion d'argent. (En solution, il se forme des complexes entre hydrocarbures possédant des électrons π et différents ions positifs possédant des électrons d.) Dans ce cas, l'Ag^+, après avoir acquis, comme accepteur, un électron, devient un atome neutre d'argent ; l'orbitale Ψ_A^- est une orbitale 5 s, entièrement symétrique. L'orbitale du benzène, d'où provient l'électron, est nécessairement antisymétrique par rapport à un plan perpendiculaire au plan de la molécule. L'intégrale de recouvrement est alors nulle, si l'ion d'argent est situé au-dessus du centre de l'anneau benzénique. Nous concluons, ainsi, qu'il ne peut *pas* se trouver sur l'axe de l'anneau, là où les chimistes le supposaient placé tout d'abord, puisque b serait alors nul, mais nous prévoyons qu'il doit se trouver en dehors de l'axe. En cherchant à voir où le recouvrement est maximum, nous voyons que l'ion pourrait se placer raisonnablement au-dessus de l'une des liaisons C-C de l'anneau. C'est exactement en cette position que RUNDLE l'a trouvé au moyen de mesures par les rayons X dans les cristaux du complexe du perchlorate benzène-argent. Naturellement ce cristal n'est pas un complexe 1 : 1, mais il est plus proche d'un complexe $\infty : \infty$. On peut, cependant, le considérer dans une première approximation comme un système lié de complexes 2 : 1 et 1 : 2, chacun de ces complexes pouvant être représenté par une simple généralisation d'une équation analogue à (4). D'après RUNDLE, chaque benzène possède un Ag^+ au-dessus d'une liaison C-C d'un côté de l'anneau, et un autre au-dessous de la liaison opposée C-C, sur l'autre face (relation 1 : 2), chaque Ag^+ se trouvant ainsi entre deux anneaux de benzène (relation 2 : 1).

Enfin la théorie prévoit que les complexes moléculaires donneur-accepteur peuvent avoir des spectres caractéristiques très intéressants. Si la fonction d'onde (4) décrit l'état fondamental du complexe moléculaire benzène-iode, il doit y avoir, d'après la mécanique quantique, un état excité complémentaire représentable par une fonction d'onde de la forme approchée :

$$\Psi E = - b\, \Psi_0\, (Bz, I_2) + a\, \Psi_1\, (Bz^+ - I_2^-) + \ldots \quad (7)$$

Puisque a est grand, et b petit, l'état excité serait presque totalement ionique (97 % ionique, si l'état fondamental est 3 % ionique). De plus, on peut prévoir une transition spectroscopique de Ψ à Ψ_E, calculer approximativement sa fréquence et son intensité et prévoir sa polarisation. Ce type de transition est une transition intermoléculaire qui ne peut pas apparaître dans les spectres des molécules isolées. On prévoit alors, que le spectre d'absorption total du complexe est la somme des spectres des molécules isolées, benzène et iode, avec quelque modification due à leur interaction, et en plus un nouveau spectre qui s'y ajoute de « transfert de charge intermoléculaire ».

Or le calcul théorique prévoit que cette transition doit être très intense même pour un complexe moléculaire très lâche. Nous avons quelque idée de l'énergie de formation du complexe benzène-iode, elle est d'environ 0,06 eV, tandis que pour le complexe pyridine-iode, cette énergie s'élève à environ 0,3 eV (**). Cependant même avec une très faible

(**) C'est naturellement *l'excès* de l'énergie de formation sur celle qui correspond à l'attraction usuelle de VAN DER WAALS (force de dispersion de London). Cette dernière doit s'élever à près de 0,1 eV entre une molécule d'iode et une molécule de benzène ou de pyridine.

interaction comme pour le complexe benzène-iode, on observe dans l'ultra-violet un spectre très intense, dont la position et l'intensité observées sont en accord avec celles calculées pour une transition $\Psi^{\circ} \rightarrow \Psi'_{E}$. On n'a pas étudié la polarisation dans ce cas, mais seulement pour d'autres complexes moléculaires à l'état solide, pour lesquels le donneur et l'accepteur sont tous les deux des molécules aromatiques. Le professeur Nakamoto a fait une intéressante étude de la polarisation de la lumière absorbée. D'après ses résultats, la polarisation est plus ou moins perpendiculaire au plan des molécules, dans la région des grandes longueurs d'onde identifiable avec la transition prévue de transfert de charge intermoléculaire. C'est le contraire pour les spectres ultra-violets classiques des molécules aromatiques caractérisés par une polarisation dans le plan de la molécule. Ces résultats concordent exactement avec ce qui avait été prévu par notre théorie.

Il est intéressant de se demander d'où provient la forte intensité des transitions de transfert de charge. La valeur de la force d'oscillateur ou f est de l'ordre de 0,3 pour cette transition pour le système benzène-iode, en dépit de leur très faible liaison. D'où vient cette intensité ?

Je dis qu'elle provient du continuum de l'absorption spectroscopique. Si les deux molécules du complexe étaient séparées, cette intensité appartiendrait au continuum — au continuum d'ionisation du benzène. Mais dans le complexe, l'électron au lieu de sortir complètement du benzène, est arrêté par la molécule d'iode et l'intensité de la transition correspondante est prélevée sur celle du continuum.

RECHERCHES SUR L'OSMOSE. I.

par J. DUCLAUX et Mme CH. COHN
(Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris)

Manuscrit reçu le 13-6-54

SOMMAIRE

Etude de l'osmose entre un liquide organique et l'eau (ou une solution aqueuse). Application aux solutions colloïdales ou macromoléculaires ; comparaison avec la dialyse et l'ultra-filtration. L'osmose se prête particulièrement bien à l'étude des macromolécules de grosseur moyenne.

I. Certaines propriétés des membranes poreuses sont souvent utilisées. La dialyse, l'ultra-filtration, l'électroosmose sont parmi les techniques courantes des laboratoires de biochimie. Par contre l'osmose simple n'est pas employée. Le but de ce mémoire est de faire connaître ses possibilités, qui ne semblent pas avoir attiré suffisamment l'attention. Nous n'y étudierons que l'osmose entre deux liquides de nature chimique différente, séparés par une membrane. L'un de ces liquides sera en général l'eau ou une solution aqueuse : l'autre un liquide organique.

Pour les faits généraux concernant l'osmose nous renvoyons à une publication antérieure (1).

2. *Sens de l'osmose.* — Si une membrane poreuse est baignée sur ses deux faces par deux liquides différents A et B, en général un de ces liquides la traverse pour se joindre à l'autre ; de telle sorte que son volume diminue. Le mouvement fixe le *sens* de l'osmose qui peut être de A vers B ou de B vers A. Ce sens dépend non seulement de la nature des deux liquides, mais de celle de la membrane. Ainsi avec l'eau et le *n*-butanol,

avec la cellophane l'eau passe dans le butanol.

Avec le collodion le butanol passe dans l'eau.

Pour quelques solvants usuels le sens de l'osmose est le suivant :

1° *Membrane cellophane.*

L'eau passe dans les alcools (jusqu'à l'alcool amylique), les cétones, (jusqu'aux cétones en C_6), l'oxyde d'isopropyle, la paraldéhyde, le dioxanne, le diacétone-alcool.

2° *Membrane collodion.*

Les butanols, l'oxyde d'isopropyle passent dans l'eau. Les cétones ne peuvent être étudiées puisqu'elles dissolvent la nitrocellulose.

D'autres membranes peuvent servir à l'osmose. Par exemple on l'obtient avec les tubes de chlorure de polyvinyle plastifié qui servent dans les laboratoires comme succédanés des tubes de caoutchouc. Mais ils ne sont pas recommandables à cause de la présence du plastifiant, de nature inconnue, qui est soluble dans beaucoup de liquides organiques.

3. *Vitesse de l'osmose.* — La vitesse est mesurée au moyen de l'appareil représenté par la figure 1.

A est un tube de verre à l'extrémité duquel est assujetti le sac poreux. Si l'on emploie la nitrocellulose, ce sac est préparé à partir de collodion ordinaire (alcool-éther) par les techniques ordinaires de l'ultra-filtration. Si on emploie la cellulose régénérée du xanthogénate (désignée en général dans les laboratoires sous le nom de cellophane), que l'on trouve dans le commerce sous la forme de longs tubes, un morceau de ce tube est ligaturé de manière étanche à un bout et fixé par l'autre à l'extrémité du tube de verre. Tous ces montages sont bien connus.

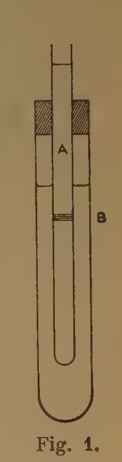


Fig. 1.

Dans ce qui suit nous appellerons toujours liquide *intérieur* celui qui est contenu dans le tube poreux et liquide *extérieur* celui qui l'entoure. Le plus souvent, pour des raisons de commodité, les liquides sont disposés de manière que l'intérieur passe vers l'extérieur ; exceptionnellement on peut préférer le sens inverse.

Comme la dialyse, l'ultra-filtration et l'électrodialyse, l'osmose simple est une opération lente ; il n'est pas question d'obtenir des débits comparables par exemple à ceux de la filtration sur papier. Mais ceux qu'elle donne sont généralement suffisants pour la pratique.

Des chiffres absolus n'apprendraient pas grand chose, car ils sont proportionnels aux dimensions de l'appareil et pour ce premier chapitre de notre étude nous avons employé des appareils très petits. Un débit de 10 ou 20 cm^3 par heure paraîtra modeste. Aussi vaut-il mieux l'évaluer autrement, par le temps

que mettrait le sac poreux à se vider complètement si la vitesse d'osmose restait ce qu'elle était au début. Ce temps, indépendant de la longueur du sac, est souvent de deux à trois heures pour un diamètre de l'ordre de 2 centimètres. En général donc le traitement d'une solution par osmose demandera un temps de l'ordre de la journée, ce qui n'est pas excessif puisque l'opération est automatique et ne demande aucune surveillance.

4. *Influence de la solubilité mutuelle.* — Il est connu qu'il ne se produit d'osmose rapide d'un liquide vers un autre que s'ils sont miscibles, ou tout au moins notablement solubles l'un dans l'autre. Par exemple avec une membrane de cellophane, l'eau ne passe pas dans le toluène. Il serait facile d'expliquer pourquoi, mais nous n'entrerons ici dans aucune explication théorique.

La vitesse de l'osmose est donc en rapport avec la solubilité mutuelle. Par exemple, la solubilité mutuelle de l'eau et de l'alcool butylique secondaire est plus grande que celle de l'eau et de l'alcool butylique normal : l'osmose de l'eau vers le secondaire est presque deux fois plus forte au travers de la cellophane vers le secondaire que vers le normal (50 contre 28). Mais on ne peut pas fonder sur cette relation une prévision quantitative, car la solubilité de A dans B et celle de B dans A n'évoluent pas nécessairement dans le même sens. De plus d'autres facteurs interviennent, parmi lesquels la viscosité. Nous n'avons pas fait une étude de la vitesse assez complète pour pouvoir donner des chiffres comparatifs. Le choix des liquides est d'ailleurs souvent commandé par d'autres considérations telles que le prix, la facilité de récupération, les propriétés chimiques. Nous avons employé le plus souvent la butanone (méthyléthylcétone) et les alcools butyliques normal et secondaire. Mais l'osmose est très forte aussi avec l'alcool éthylique ou méthylique, les cétones (jusqu'à la méthylisobutylcétone), l'oxyde d'isopropyle, le diacétone-alcool, le dioxanne, la morpholine.

5. *Influence du temps.* — Si le liquide extérieur n'est pas changé, la diminution de volume du liquide intérieur (c'est-à-dire la quantité osmosée) en fonction du temps est toujours représentée par une courbe ayant l'allure de celle de la figure 2. La vitesse se ralentit progressivement et finit par atteindre une valeur constante.

Cette diminution est facile à comprendre. Au début A osmose vers B pur et vient s'y dissoudre à mesure ; le mouvement se fait donc vers une solution de plus en plus concentrée de A dans B. Quand on est près de la saturation, la dissolution ne se fait plus. Les conditions sont alors bien différentes de celles du début.

L'influence de la concentration de A dans B est facilement mise en évidence par des expériences comparatives dans lesquelles on fait osmoser de l'eau pure contre de l'alcool éthylique plus ou moins mélangé d'eau. La vitesse diminue en même temps que le degré d'alcool.

Alcool	à 94°	420 cm³
—	80°	360
—	51°	330
—	35°	220
—	15°	110

On pourrait s'attendre à ce que le mouvement cesse aussitôt que B sera saturé de A. S'il en était ainsi, on ne pourrait espérer aucune application pratique de l'osmose, parce que la consommation de liquide B serait excessive. Il est remarquable qu'au contraire le mouvement continue indéfiniment, quoiqu'avec une vitesse bien inférieure à celle du début. Si on opère avec l'appareil de la figure 1, le tube A contenant de l'eau et étant entouré de butanol, on voit après quelque temps l'eau s'écouler en gouttes au bas du sac et venir se rassembler au fond.

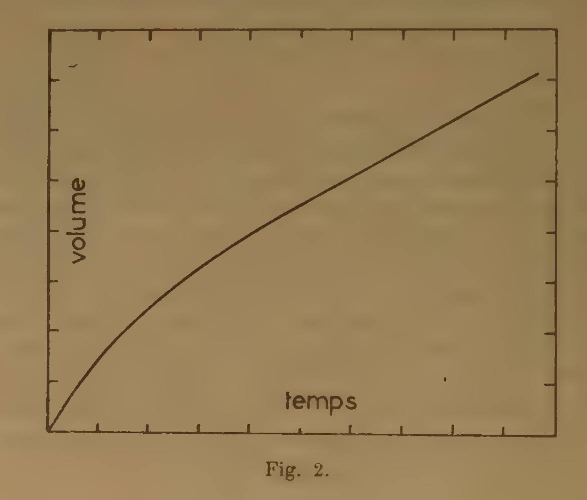


Fig. 2.

Nous avons observé ce mouvement pendant trente-cinq jours avec l'eau et la méthylisobutylcétone ; la vitesse était devenue constante après le quatrième jour, et la quantité d'eau osmosée était sept fois plus grande que celle qui aurait suffi à saturer la cétone. Dans une autre expérience de vingt-cinq jours, un volume d'alcool butylique secondaire a provoqué l'osmose d'un volume d'eau quadruple du volume saturant.

Cette propriété permet d'établir des appareils à marche continue. L'eau osmosée contre un liquide moins dense peut être extraite par un robinet (fig. 3) ; le liquide organique moins dense peut s'écouler par

un trop-plein. Le tube intérieur est alimenté de manière permanente par un siphon, et le tout peut être placé dans une glacière ou une chambre froide.

6. *Diffusion inverse.* — Le mouvement d'osmose n'est pas le seul qui se produise dans la membrane. Les deux liquides diffusent nécessairement l'un dans l'autre. La diffusion du liquide intérieur vers l'extérieur n'est pas gênante puisqu'elle agit dans le même sens que l'osmose.

Au contraire la diffusion du liquide extérieur vers l'intérieur serait un très grave inconvénient si elle n'était pas fortement retardée par le courant osmotique. Dans des cas particuliers, elle conserve une importance notable ; par exemple en opposant l'eau à l'alcool à 94° au travers de la cellophane, le volume de l'alcool diffusé peut être le 1/5 du volume d'eau osmosé. Mais avec des liquides d'un poids moléculaire plus grand (comme par exemple le diacétone-alcool) la proportion est beaucoup plus faible tant que l'osmose est rapide. Si par suite de la saturation elle devient lente l'importance de la diffusion augmente, le liquide intérieur se sature à son tour et le mouvement d'osmose devient si lent qu'on peut pratiquement le considérer comme arrêté. Il peut même arriver à la longue que le liquide extérieur diffusé se rassemble en couche à la surface ou au fond de l'autre, comme si l'osmose se produisait simultanément dans les deux sens.

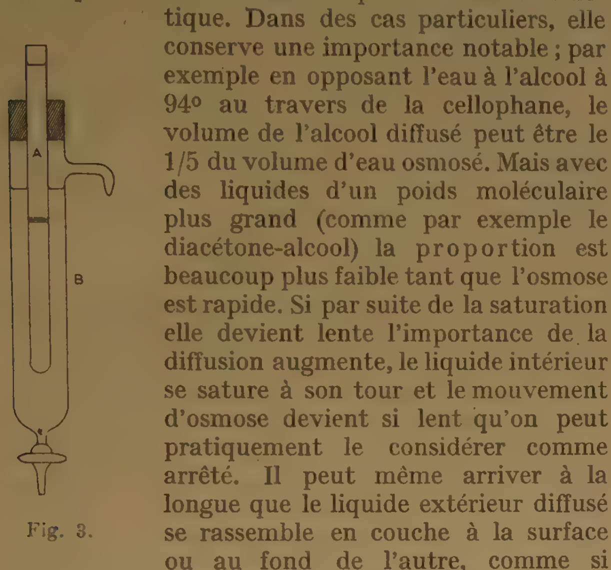


Fig. 3.

Il suit de là que pour éviter les effets de la diffusion il faut conserver à l'osmose une certaine vitesse en renouvelant à temps le liquide extérieur et en alimentant de manière continue le tube A en liquide neuf.

7. *Utilisation des différences de température.* — La solubilité mutuelle de l'eau et des liquides organiques varie souvent beaucoup avec la température. La figure 4 reproduit le diagramme de la méthyléthylcétone. La solubilité augmente beaucoup à froid et devient d'autre part, vers 60°, moitié de ce qu'elle est vers 10°. Les butanols montrent la même augmentation à froid.

On peut l'utiliser pour accélérer l'osmose en s'éloignant des conditions de saturation. Reprenons l'appareil de la figure 1 fonctionnant avec un sac de collodion rempli de butanol et plongé dans l'eau ; le volume de l'eau étant par exemple six fois celui du butanol. Après quatre-vingt-douze heures 7,2 cm³ de butanol ont osmosé (soit à peu près la capacité du sac) et le mouvement est pratiquement arrêté, à la température ordinaire. L'appareil est porté à la chambre froide vers 3° ; l'osmose reprend et en vingt-six heures il passe 2,1 cm³ de butanol, qui forme à la surface de l'eau extérieure une couche de 13 mm d'épaisseur. Nous portons l'appareil dans une étuve à 60° ; une démixtion se produit et l'épaisseur de la couche superficielle de butanol augmente à 23 mm. Nous remettons au froid ; après dix-sept heures il a passé 4,1 cm³ formant une couche de 27 mm qui s'épaissit à 38 mm à chaud. Un nouveau cycle permet d'atteindre 51 mm et ainsi de suite indéfiniment. De cette manière un volume limité d'eau permet l'osmose rapide d'un volume illimité de butanol par des opérations très simples.

La couche de butanol aurait pu être retirée régulièrement par un tube latéral de trop plein, mais son élimination n'est pas nécessaire à la condition que l'appareil ne soit pas agité. Les deux couches formées par démixtion à chaud ont tendance à se redissoudre l'une dans l'autre à froid, mais sur une hauteur de plusieurs centimètres la diffusion est si lente que cette redissolution n'est pas un inconvénient bien sensible.

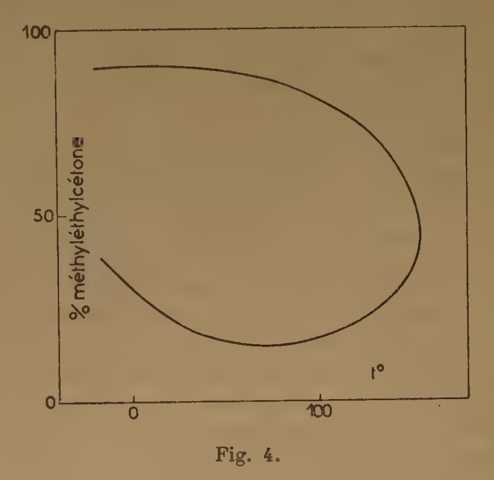


Fig. 4.

8. *Rôle de la filtration.* — Les membranes que nous employons pour l'osmose (collodion ou cellophane) sont en même temps des ultra-filtres. Avec l'appareil de la figure 1, si le niveau du liquide est plus élevé dans le tube intérieur qu'à l'extérieur, une certaine quantité du liquide intérieur passe non pas par osmose mais par ultra-filtration ; c'est-à-dire suivant des règles différentes, l'ultra-filtration étant d'autant plus rapide que les pores sont plus gros alors que c'est généralement l'inverse pour l'osmose. De plus l'osmose a un caractère sélectif que n'a pas l'ultra-filtration.

Nous reviendrons plus loin sur la comparaison entre l'osmose et l'ultra-filtration. Pour le moment nous considérons celle-ci comme une perturbation. Elle n'est pas considérable tant qu'on n'établit pas artificiellement une pression hydrostatique au-dessus du liquide intérieur. Les chiffres sont très variables suivant les conditions de l'expérience ; nous avons vu la filtration atteindre 15 % ou descendre à 2 % de l'osmose.

Elle n'a pas d'importance, car elle est plutôt favorable en pratique. D'abord elle tend à concentrer le liquide intérieur, et en général il est plus avantageux de concentrer un liquide que de le diluer. Ensuite elle ralentit la diffusion du liquide extérieur vers l'intérieur en raison du courant de filtration qui s'établit dans les pores ; de telle sorte que le débit total de liquide intérieur (osmose + filtration) est supérieur à la somme des débits d'osmose et de filtration. La différence n'est pas grande et n'a pas d'importance pratique; mais elle suffit à montrer que l'ultra-filtration n'est pas une perturbation nuisible.

9. *Osmose des solutions.* — Nous n'avons jusqu'ici envisagé que le cas dans lequel le liquide intérieur A et extérieur B sont tous deux purs au début de l'expérience. Ce cas n'est intéressant que pour la théorie de l'osmose, que nous n'aborderons pas. Ayant surtout en vue des applications pratiques, notamment à la chimie colloïdale, vous avons aussi étudié le cas dans lequel un des deux liquides est une solution. Par exemple, le liquide extérieur étant la butanone, le liquide intérieur est une solution aqueuse.

Il est connu que dans les cas de ce genre l'osmose est ralentie, quand la substance dissoute dans l'un des deux liquides est insoluble dans l'autre. Ainsi, avec la cellophane, le volume osmosé d'une solution 0,65 M de sulfate de magnésium a été environ la moitié du volume osmosé d'eau pure. Si au contraire la substance dissoute augmente la solubilité mutuelle des deux liquides, l'osmose est accélérée : avec la cellophane séparant la méthyléthylcétone d'une solution aqueuse de perchlorate de magnésium de concentration variable, les volumes osmosés sont dans le même temps :

Densité de la solution	1,090	72 cm³
—	1,046	65
—	1,025	55
—	1,012	46
Eau pure	1,000	35

Nous montrerons dans un autre mémoire comment cette augmentation peut être utilisée.

10. *Comparaison de l'osmose et de l'ultra-filtration.* — Considérons le cas dans lequel une solution aqueuse est osmosée contre un liquide organique non miscible à l'eau. Si les conditions sont telles que le mouvement d'osmose soit continu, et si la substance dissoute peut traverser la membrane, la solution aqueuse rassemblée au fond est à peu près identique par sa composition au liquide initial. Mais si ce liquide contient des produits pour lesquels la membrane est imperméable, ils seront retenus et se concentreront dans le sac poreux. L'osmose donne donc un moyen pour concentrer les solutions colloïdales. Ce moyen est très efficace : nous avons pu concentrer des solutions aqueuses de nature très variée :

Gomme arabique ;
Bleu de Prusse ;
Hydroxyde de chrome ;
Hydroxyde ferrique ;
Polysaccharides.

Nous nous sommes en général arrêtés quand la concentration était multipliée par 5 ou 6. Mais si le liquide extérieur est renouvelé elle se poursuit indéfiniment, jusqu'à la dessication du produit colloïdal. On peut la régler en surveillant le degré d'hydratation du liquide extérieur.

Pour le traitement des solutions colloïdales ou macromoléculaires l'osmose présente donc de grandes analogies avec l'ultra-filtration. Mais pour des raisons pratiques les domaines d'application sont très différents. L'ultra-filtration est préférable pour la plupart des colloïdes minéraux dont les particules sont relativement grosses (hydroxydes, sulfures, métaux, argiles, etc...) parce qu'ils sont complètement arrêtés par des membranes cellulosiques à gros pores dont le débit est suffisant, même sous des pressions très faibles. Mais elle se prête beaucoup plus mal à l'étude des macromolécules et colloïdes à faible poids moléculaires (*hémicolloïdes* de Staudinger) parce qu'alors les membranes doivent avoir des pores très fins, et ne donnent un débit suffisant que si on met en œuvre des pressions très élevées. Par exemple avec la cellophane on a souvent indiqué des pressions de 30 atmosphères et plus ce qui exige l'emploi d'appareils métalliques spéciaux et d'une installation de gaz comprimé. L'osmose donne les mêmes débits sans aucun appareillage spécial : elle est par exemple parfaitement réalisable sans complication à l'intérieur d'une glacière. Aussi est-elle particulièrement adaptée à l'étude des molécules de dimension moyenne, soit d'origine naturelle (hémicellulose, gommes, protéines, dextrines, polysaccharides, enzymes) soit artificielles (premiers degrés de polymérisation en chimie macromoléculaire). Le solvant peut être quelconque puisque l'osmose est un phénomène absolument général : elle se produit aussi bien entre deux liquides organiques tels que le dioxanne et la butanone.

11. *Osmose et dialyse.* — Si une solution de plusieurs produits est contenue dans un sac perméable

à certains de ses éléments et imperméables aux autres, et osmosée contre un liquide organique convenable, la séparation des uns et des autres se fera par osmose comme elle se fait par dialyse. Les deux procédés sont encore comparables. L'osmose a l'inconvénient que la solution traitée se charge d'une certaine quantité de liquide extérieur arrivé par diffusion ; s'il est gênant il faudra le choisir de nature telle qu'il puisse être facilement éliminé (butanone, oxyde d'isopropyle).

Mais l'osmose a le grand avantage de ne pas diluer la solution. Cette dilution est un inconvénient majeur de la dialyse ordinaire. Par suite de l'endosmose le volume du liquide augmente toujours et quelquefois beaucoup. On s'oppose à cette dilution en l'enfermant dans un sac de cellophane ligaturé aux deux bouts : mais si la concentration saline est forte et si le sac est plein il risque d'éclater. De plus, pour des raisons pratiques le volume du liquide extérieur est toujours beaucoup plus grand que celui du liquide traité, et cela d'autant plus qu'il doit être plusieurs fois renouvelé. Si les produits qui ont traversé la membrane sont intéressants, leur récupération pose des problèmes difficiles.

Au contraire avec l'osmose aucun des deux liquides n'est dilué et même le liquide intérieur est concentré automatiquement. Nous citerons comme exemple l'expérience suivante :

Un extrait végétal, contenant comme impureté minérale du perchlorate de magnésium, a été mis à dialyser dans un sac de cellophane ouvert, contre de l'eau. Par suite de l'endosmose le volume a été multiplié par 6, et la densité est passée de 1,340 à 1,018 ; le liquide purifié était donc très dilué.

Le même liquide a été osmosé contre la méthyléthylcétone. Le sel minéral a été éliminé de la même manière et la concentration du liquide traité a augmenté dans le rapport de 2 à 3.

Un résultat analogue a été obtenu avec une solution colloïdale diluée d'hydroxyde chromique, contenant un excès de sel chromique monomère. Par dialyse l'endosmose a été moindre que dans l'exemple précédent, en raison de la dilution, mais cependant le volume a augmenté dans le rapport de 3 à 4. L'eau extérieure était si pauvre en sels chromiques que pour pouvoir l'étudier il aurait fallu la concentrer au moins dix fois. Par osmose la concentration de la partie colloïdale a augmenté dans le rapport de 1 à 6, et le liquide intermicellaire osmosé et rassemblé au fond, contenant la partie non colloïde de l'hydrosol primitif, avait une concentration légèrement supérieure à celle de cet hydrosol.

12. *Osmose et extraction.* — Il est connu qu'on peut théoriquement concentrer un hydrosol par agitation avec un liquide organique soluble en partie dans l'eau et non miscible. Par exemple si on agite cet hydrosol avec du butanol secondaire sec, celui-ci se charge d'eau et la concentration de l'hydrosol augmente. Mais ce procédé, qui a été proposé depuis longtemps, n'a pas pu entrer en pratique pour plusieurs raisons.

En premier lieu, si une impureté non soluble dans le liquide organique existe dans l'hydrosol, elle s'y concentre en même temps et peut finir par amener la floculation.

En second lieu, l'hydrosol est nécessairement, à la fin de l'opération, saturé du liquide organique.

Et enfin, il se forme presque toujours à la surface de séparation du liquide organique et de l'eau une couche d'écume qui empêche la séparation. Pour rompre cette écume il faut avoir recours à la centrifugation et l'opération se complique. Il peut arriver aussi que l'hydrosol soit détruit, par exemple si on agite avec du butanol un hydrosol d'or obtenu par l'arc électrique, l'or se rassemble immédiatement à la surface de séparation, y devient bleu et ne peut être redissous.

D'après ce qui précède on voit que l'osmose évite tous ces inconvénients. En particulier elle ne peut en aucun cas donner lieu à la formation d'écumes.

13. *Séparation des liquides organiques.* — Un liquide organique partiellement soluble dans l'eau, et un autre insoluble, peuvent être séparés par osmose contre l'eau. Ainsi un mélange à volumes égaux de benzène et de *n*-butanol étant mis à osmoser dans un tube de collodion contre un volume suffisant d'eau, le butanol seul traverse et le liquide restant contient plus de 96 % de benzène. Ici encore on aurait théoriquement le même résultat, et bien plus rapidement, par agitation du mélange avec de l'eau : mais la moindre impureté provoque alors la formation d'écumes.

14. *Nature des membranes.* — Pour cette première étude nous avons employé presque uniquement la cellophane et le collodion qui donnent des membranes très minces (de l'ordre de 0,02 mm). Mais on peut penser à d'autres (acétates de cellulose, polythène, pliofilm, etc...). Chaque membrane poreuse ayant sa spécificité, la variété des effets d'osmose doit être très grande. On sait par exemple d'après Loeb que le collodion acquiert des propriétés osmotiques très différentes quand il est imprégné de protéines.

15. *Efficacité énergétique.* — L'osmose permet de concentrer certaines solutions aqueuses avec une grande économie au point de vue énergétique, cet avantage étant compensé par la lenteur des opérations si on se restreint à l'emploi des appareils ordinaires du laboratoire.

Nous avons vu que, aussitôt que le liquide organique extérieur est saturé d'eau, celle-ci coule goutte à goutte et vient se rassembler au fond, d'où on peut l'extraire progressivement. Le liquide extérieur (par exemple méthyléthylcétone) peut servir indéfiniment si on compense par des additions successives la perte par dissolution dans l'eau ainsi extraite. Ainsi pour un fonctionnement indéfini la seule dépense d'énergie est celle qui correspond à la régénération, par distillation, du liquide extérieur entraîné.

Si l'on emploie la méthyléthylcétone, sa proportion en poids dans l'eau extraite est environ 30 %. Sa chaleur de vaporisation est 1/5 de celle de l'eau. Ainsi la quantité de chaleur à fournir pour séparer un certain volume d'eau est seulement 1/15 de la chaleur d'évaporation de cette eau.

De plus la solution que l'on veut concentrer n'a pas à être chauffée ; la séparation par osmose se fait aussi bien à froid et même à la glacière. Mais le procédé n'est évidemment praticable que si la substance contenue dans l'eau est insoluble dans le liquide organique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Duclaux. — *Osmose*. Actualités scientifiques. Hermann, n° 1112. Paris, 1950.

RADIOCHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Remarques particulières à l'action des rayons α.

par Marc LEFORT
(Institut du Radium, Laboratoire Curie)

Manuscrit reçu le 30-6-54

SOMMAIRE

Les rayons alpha provoquent sur les solutions aqueuses des effets chimiques souvent différents quantitativement et même qualitativement de ceux des rayons X et gamma.

En étudiant systématiquement la production d'hydrogène pour une vingtaine de solutions de natures les plus diverses, soumises aux rayons alpha du polonium, on a pu montrer que le rendement reste constant aux environs de $G_{H_2} = 1,8$, quels que soient la dose absorbée et le corps dissous. Par contre les rendements de la production d'eau oxygénée sont variables et n'atteignent jamais celui de l'hydrogène. On discutera plusieurs hypothèses susceptibles de rendre compte de ces résultats.

La production d'hydrogène moléculaire a été observée par Allen et ses élèves quand on irradie certaines solutions aqueuses (BrK, IK, sulfate cérique) aux rayons X ou γ. Cependant le rendement ne reste constant que pendant les premiers instants de l'irradiation et une quantité limite d'hydrogène est plus ou moins rapidement atteinte (1).

Au cours des expériences que j'ai faites avec les rayons α du radon et surtout du polonium, j'ai pu constater que pour *toutes les solutions irradiées*, quelle que soit la dose absorbée entre 5 et 100.10^{18} eV/cm^3, *le rendement G en hydrogène reste constant* entre 1,7 et 1,9 et égal à celui obtenu pour la radiolyse de l'eau pure. Pour la trentaine de corps dissous étudiés, le rayonnement α provoque soit des oxydations, soit des réductions, ou n'amène aucun changement définitif. Malgré la nature différente des réactions chimiques ainsi produites, malgré des conditions de concentration, d'intensité et quelquefois de pH variables, il est tout à fait remarquable que le rendement G_{H_2} reste aussi nettement constant, les variations observées entre 1,7 et 1,9 ne dépassant pas les limites des erreurs expérimentales.

C'est ainsi par exemple que l'oxydation des nitrites en milieu acide ou du sulfate chromique en milieu alcalin est accompagnée de la même production d'hydrogène que la réduction du bichromate en milieu acide.

La polymérisation d'acrylonitrile augmente avec la concentration en monomère (de 10^{-3} à 1 M) et cependant le rendement G_{H_2} reste compris entre 1,7 et 1,9, etc... (voir tableau).

Dans un certain nombre de cas, on observe aussi la formation d'eau oxygénée, du moins quand elle n'est pas rapidement décomposée par action chimique avec le soluté ou son produit de transformation. Pourtant même pour les solutions diluées de benzène, d'iodure de potassium (pH 5), de nitrite de sodium (pH 5), d'hydrazine (pH 0), d'arsénite (pH 2,5), d'acrylonitrile, pour lesquelles il n'y a pas d'action chimique, on ne trouve pas de rendement supérieur à $G_{H_2O_2} = 1,2$ et il suffit d'augmenter la concentration pour que celui-ci baisse et finisse par s'annuler dans la plupart des cas.

On pourrait penser que l'eau oxygénée est cependant produite avec un rendement constant égal à celui de l'hydrogène mais qu'elle est partiellement décomposée par des radicaux libres subsistants. Si l'on se place donc dans des conditions telles que les radicaux libres soient captés facilement par un soluté, le rendement initial maximum doit apparaître. L'acrylonitrile semble devoir remplir ce rôle protecteur. Et pourtant, non seulement $G_{H_2O_2}$ reste inférieur à 1,2, mais encore il diminue quand on augmente la concentration en monomère, ce qui devrait fixer de mieux en mieux et empêcher d'agir les radicaux libres susceptibles de décomposer H_2O_2.

Plusieurs auteurs ont mesuré la production d'eau oxygénée lors de l'irradiation aux rayons X ou γ de solutions de bromure de potassium (4), de benzène ou de sulfate ferreux très dilué (5). D'après eux, le rendement en eau oxygénée correspond à une production « moléculaire » à partir de l'eau, production observable parce que les conditions sont réalisées pour que H_2O_2 soit protégée par le soluté contre l'action destructrice des radicaux OH et H. La valeur de $G_{H_2O_2}$ serait égale ou même supérieure à celle de G_{H_2}.

Les mêmes solutions, irradiées aux rayons α, conduisent à un rendement en eau oxygénée très infé-

Composés	Dose 10^{18}. eV/cm³	Nature de l'effet sur le soluté	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	G_{O_2}	Action chimique de H_2O_2 sur le soluté
Eau pure	5 à 100		1,8	0,9	0,4	
Eau (H_2SO_4 0,8 N)	—		1,8	0,9	0,4	
Eau + oxygène..............	10 et 52		1,7	1,0		
Eau oxygénée (10^{-3}. M(H_2SO_4 0,8 N)	10 à 50	Formation de H_2O_2	1,8	0,9	0,4	
BrK 10^{-3}M.(H_2SO_4 0,1N) et 10^{-1}M	14 et 25	pas de changement	1,7	0,6	0,4	→
ClK — —	20	—	1,9	0,6	0,6	→
BrO_3K — —	14	—	1,9	0,6	0,65	—
IO_3K — —	14 et 20	—	1,75	0,0	1,0	+
NO_3K — —	13	—	1,7	0,5	0,65	—
Ce^{IV} .10^{-3}M.(H_2SO_4 0,8 N) (2) .	20 à 100	réduction	1,8	0	1,75	+
$Cr_2O_7K_2$ — — ..	14 et 30	—	1,7	0	2,4	+
MnO_4K — — ..	14	—	1,65	0	2,8	+
Ferrine (H_2SO_4 0,1 N)	14 et 21	—	1,75		0	→
Ce^{III}. 10^{-3}M.(K_2CO_3)	20 à 100	effet prolongé oxydation	1,8		1,7	+
Cr^{III}. 10^{-3}M. pH.10	22	légère oxydation	1,8	0,4		→
NO_2K — (H_2SO_4 0,1 N) ...	17	—	1,8			→
IK — — ...	12	Oxydation	1,7	0	0	+
IK neutre	10 à 100	—	1,8	0 à 1,2		→
$FeSO_4$.10^{-2}M(H_2SO_4 0,8 N) ...	12	—	1,85	0	0	+
$FeSO_4$.10^{-2}M + oxygène	10,5	—	1,7	0	0	+
$FeSO_4$.10^{-5} M.(H_2SO_4)	0,1	effet prolongé		0,8		→
Arsénite pH 2,5	20 à 100	oxydation	1,8	0 à 1,2	0	→
Arsénite 2.10^{-4}M + H_2O_2 10^{-4}M	21	—		0,8		+ ou — selon pH et conc. H_2O_2 n'est pas décomposée
Phosphite (3)	variable	1,8	1,8	< 1,0		—
HCOOH.10^{-3}. M (H_2SO_4 0,1 N)	13,17	oxydation	1,75	0	0,5	→
CH_3CH_2OH — .	13,20	—	1,85	0	0	—
C_6H_6.10^{-4} M — .	14,20	—	1,75	1,20	0	—
NH_2NH_2 10^{-3} M — .	25	—		0,8		—
Acrylonitrile 10^{-3}M (H_2SO_4 0,8 N)	19	pas de précipité apparant de polymère	1,75	1,2	0	—
Acrylonitrile 10^{-2} M	20,16	faible précipité de polymère	1,8	1,0	0	—
Acrylonitrile 1M	14	faible précipité de polymère	1,9	0,6	0	—

Nota : les signes de la dernière colonne indiquent :
+ l'eau oxygénée réagit immédiatement avec le soluté.
— — n'agit pas chimiquement sur le soluté dans les conditions de dilution utilisées.
→ — agit lentement avec une vitesse qui varie selon la concentration le pH et la température.

rieur à G_{H_2} puisqu'il ne dépasse pas 1,2. Il n'est d'ailleurs pas constant ni indépendant de la concentration. Pourtant, les conditions sont plus favorables pour la formation de produits moléculaires (grande densité locale des ions le long de la trajectoire).

Nos expériences nous inclinent plutôt à penser que, si l'hydrogène est produit moléculairement, cela semble beaucoup moins certain pour H_2O_2 et qu'en tout cas le rendement d'un tel processus est plus faible.

On rencontre alors des difficultés pour continuer d'expliquer la formation des produits moléculaires par une recombinaison rapide des radicaux de même nature H + H, OH + OH. En effet un tel mécanisme devrait entraîner une probabilité de formation de H_2O_2 égale ou supérieure à celle de H_2 [voir à ce propos les calculs de GRAY sur la concentration locale en H et OH(6) et plus récemment DEWHURST, SAMUEL et MAGEE (7).

A la suite de MAGAT et HAÏSSINSKY (3), il faudrait alors s'orienter vers une explication différente de la première étape de neutralisation des ions ou molécules excitées. Le processus ne devrait plus conduire à OH + H mais à la formation directe d'hydrogène moléculaire et de radicaux OH et (ou) H_2O_2.

Il est probable que ce mécanisme est seulement partiel, la réaction conduisant à H + OH étant dans

une certaine mesure conservée ; mais, en tout état de cause, les grandes densités d'ionisation favoriseraient le nouveau processus.

D'après les différentes hypothèses actuelles, on peut suggérer par exemple que l'électron est rapidement rappelé sur l'ion positif par suite du champ coulombien important, créé par la séparation initiale des ions positifs et négatifs tout le long de la trajectoire α (Read) [9].

$$H_2O^+ + e \rightarrow H_2O^* \quad (7)$$

La molécule fortement excitée qui résulte de la neutralisation, rencontre rapidement une autre molécule excitée toujours en raison de la grande densité des ions primaires. Le choc mutuel provoquerait une désexcitation de la forme :

$$H_2O^* + H_2O^* \rightarrow H_2 + 2OH$$
$$\searrow H_2 + H_2O_2$$

Il est possible encore que certains ions positifs aient le temps de se dissocier avant le retour de l'électron (la durée des deux processus est du même ordre : 10^{11-} à 10^{12-} sec).

$$H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH$$

le proton hydraté donnerait $H^+_{(aq)} \rightarrow H_3O^+$, et la neutralisation de H_3O^+ par l'électron conduirait aussi à H_2 moléculaire :

$$H_3O^+ + e \rightarrow H_2 + OH$$

Beaucoup d'expériences sont encore nécessaires surtout avec des solutés ne réagissant pas sur l'eau oxygénée. Mais j'insiste, pour terminer, sur la nécessité de faire une large part aux travaux utilisant les rayons α. En effet si l'on veut comprendre ce qui se passe dans les grappes d'ions produites de façon clairsemée par les électrons, il semble indispensable de tenir compte des indications obtenues sur l'action des rayons α, indications plus nettement observables puisque les réactions produites dans les régions de grande densité ionique deviennent le phénomène principal et ne sont plus masquées par la dilution de petites grappes de quelques ions chacune, dans l'espace irradié par les trajectoires d'électrons rapides.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Johnson et Allen. — *J.A.C.S.* (1952), **74**, 4147.
(2) Lefort et Haïssinsky. — *J. Chim .Phys.* (1951), **48**, 368.
(3) M. Cottin. — Travail en cours (1954).
(4) Hochanadel. — *J. Phys. Chem.* (1952), **56**, 587.
(5) Dainton et Sutton. — *Trans. Far. Soc.* (1953), **49**, 1011.
(6) Gray. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 172.
(7) *Radiation Research* (1954), **1**, 62.
(8) *C. R. Acad. Sc.* (1952), **233**, 954.
(9) J. Read. — *Brit. J. Radiol.* (1951), **24**, 345.

QUELQUES SÉPARATIONS DES RADIOÉLÉMENTS PAR L'ÉCHANGE IONIQUE

par P. RADHAKRISHNA
Institut du Radium, Laboratoire Curie, 11, rue Pierre-Curie
Paris (Ve)

Manuscrit reçu le 1-7-54

SOMMAIRE

Nous avons étudié les conditions de séparation de l'actinium et le radium du thorium utilisant les résines échangeuses d'ions aux températures élevées. Nous avons aussi séparé le polonium du bismuth à température ordinaire.

Durant ces dernières années, on a effectué plusieurs séparations d'ions en utilisant les résines échangeuses qui se sont avérées particulièrement utiles pour les radioéléments à l'état de traces [1]. KETELLE et BOYD ont déjà signalé qu'il y avait intérêt à utiliser des températures élevées pour faciliter ces séparations [2]. Nous avons employé cette technique pour séparer l'actinium et le radium du thorium. Nous avons aussi séparé le polonium du bismuth à température ordinaire. Ces séparations présentent un certain intérêt, étant donné que ces éléments sont souvent associés.

TECHNIQUES

Comme indicateur pour le thorium, nous avons employé l'UX_1 (Th^{234}, période 23,8 j) purifié par l'échange ionique.

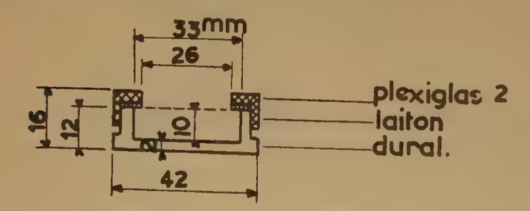


Fig. 2. — Dispositif pour des mesures de l'actinium X.

Comme indicateur pour le radium et l'actinium, nous avons utilisé l'AcX (Ra^{223}, période 11,2 j) et le Ms Th II. L'AcX est extrait à pH 1 d'une solution de radioactinium complexé par le thénoyl-tri-fluoro-acétone (TTA) en solution benzénique 0,25 M. Le mésothorium II (Ac^{228}, période 6,13 j) est purifié par extraction à pH 6 avec une solution benzénique 0,25 M du TTA.

Nous nous sommes servis du DOWEX 50 dans des colonnes chauffées. Après avoir essayé plusieurs modèles, nous avons finalement choisi des colonnes chauffées électriquement. On entoure une colonne d'une première couche d'amiante : on enroule un fil de résistance autour et on le recouvre d'une deuxième couche d'amiante. On règle la température avec un rhéostat (fig. 1).

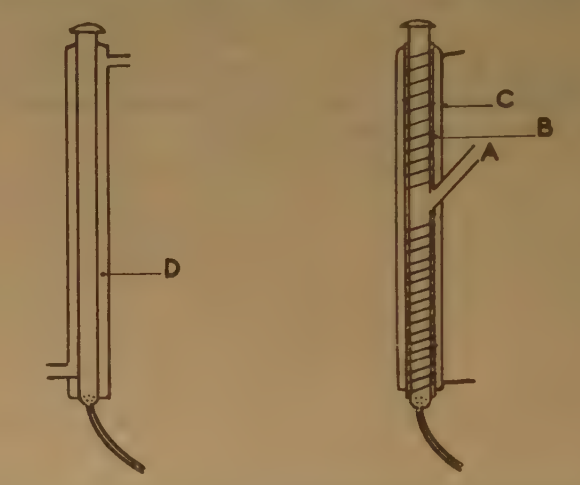


Fig. 1. — Colonnes d'échange ionique utilisant des températures élevées.

Séparation du Radium et du Thorium :

Les études préliminaires ont été faites avec chaque élément séparément sur de petites colonnes de DOWEX 50. On a suivi le progrès de l'élution pour l'UX_1 par une méthode continue en faisant écouler l'éluant dans un mince tube de plastique enroulé autour d'un compteur GEIGER ou en mesurant l'activité des parties aliquotes. Les parties aliquotes d'AcX émettent de l'actinon et on a dû les couvrir avec de petites boîtes cylindriques en laiton avec une fenêtre en mica de 10 mgm/cm² pour arrêter les rayons α. Après trois heures, quand l'équilibre est atteint, on les mesure en rayons β (fig. 2).

Une solution qui contient quelques microcuries d'AcX et d'UX_1 dans l'acide chlorhydrique N/10 est versée dans une colonne de Dowex 50, mesh 50-100, diamètre interne 0,7 cm, longueur 5,7 cm. On lave à l'eau distillée.

L'UX est ensuite élué par une solution d'acide oxalique 7 % à 80° C. On recueille régulièrement des parties aliquotes. On ne peut suivre l'élution par une méthode directe car les produits de filiation d'AcX gênent beaucoup les mesures.

Ensuite, on élue l'AcX avec l'acide chlorhydrique 3N à la température ambiante et on recueille les parties aliquotes.

On évapore 0,5 cm³ de chaque partie aliquote d'UX_1 et 0,3 cm³ de celle d'AcX. On mesure l'activité de l'UX_1 après 24 heures pour éviter les erreurs causées par les produits de filiation d'AcX. Les parties aliquotes d'AcX sont évaporées et enfermées dans les petites boîtes et mesurées après 3 heures, en général avec un écran.

Nous avons identifié l'UX_1 par la période ; et l'AcX par :

a) la période ;

b) la présence d'actinon qui donne un dépôt actif sur un verre de montre ou une rondelle de papier filtre placée à quelques millimètres de distance, juste en dessus des parties aliquotes évaporées. Les études avec chaque élément séparé ont indiqué qu'environ 70 % d'UX_1 est élué à l'état pur et environ 85 % d'AcX est élué par l'acide chlorhydrique avec très peu d'UX_1. Les résultats de ce travail ont été tracés sur la courbe (fig. 3).

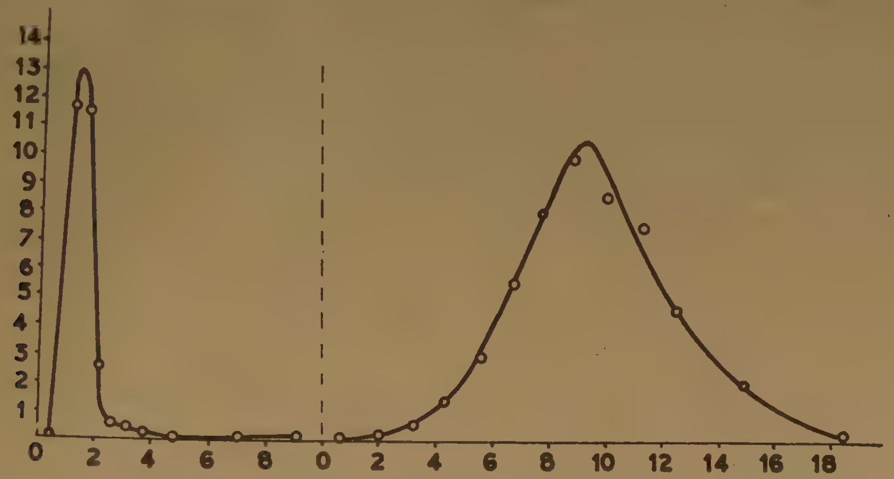


Fig. 3. — Séparation du thorium et du radium. — Thorium : éluant acide oxalique 7 % à 80° C. - Vitesse d'écoulement : 0,526 cm³/min. - Abscisse 1 unité : 5 cm³ ; ordonnée 1 unité : 2.000 c/min. - Radium : éluant acide chlorhydrique 3N. - Vitesse d'écoulement : 0,526 cm³/min. Abscisse 1 unité : 4 cm³ ; ordonné 1 unité : 400 c/min.

Séparation du Thorium et de l'Actinium.

Quelques microcuries d'UX_1 et de mésothorium II, mélangés en solution chlorhydrique N/10, sont adsorbés sur une colonne de Dowex 50, mesh 50-100, diamètre interne 0,7 cm, longueur 7,3 cm. Après lavage à l'eau distillée, on élue l'UX_1 avec une solution d'acide oxalique à 7 % à 81° C et une vitesse d'élution de 0,48 cm³/min. On suit la croissance d'activité toutes les 5 minutes, puis toutes les minutes au voisinage du maximum. On recueille des parties aliquotes convenables.

Après lavage à l'eau distillée, on élue le mésothorium II par une solution d'acide citrique à 5 % pH 3, à 81-82° C à une vitesse de 0,466 cm³/min. On recueille des parties aliquotes convenables. On identifie chaque élément par la période. D'après nos essais préliminaires, la pureté de chaque élément est d'environ 95 %. Nos résultats pour une séparation typique sont portés sur la figure 4.

Séparation du polonium et du bismuth.

L'étape finale dans la purification du polonium est, en général, l'élimination du bismuth. Une des méthodes les plus satisfaisantes est basée sur l'emploi du dithizone (3).

Nous avons achevé une bonne séparation en utilisant les résines échangeuses d'ions. L'élution de RaE (Bi^{210}) a été étudiée aussi par Broido, Teresi et Tompkins (4). Par ailleurs, Lurje et Filippova ont élué le bismuth avec une solution d'iodure de potassium contenant de l'acide sulfurique (5).

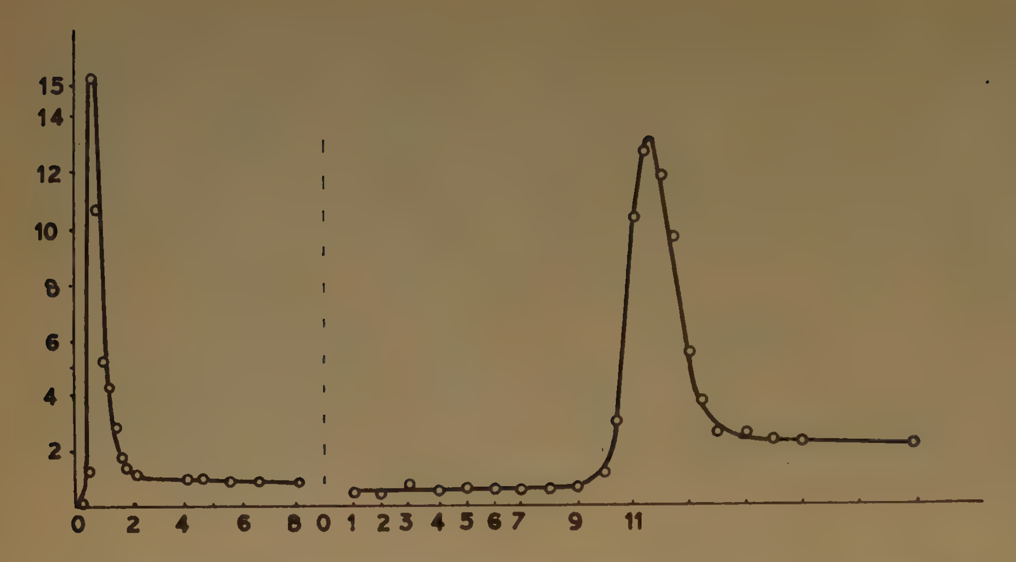


Fig. 4. — Séparation du thorium et de l'actinium. — Thorium : éluant : acide oxalique 7 % à 81° C. - Vitesse d'écoulement : 0,48 cm³/min. - Abscisse : 1 unité : 10 min. ; ordonnée 1 unité : 2.000 c/min. - Actinium : éluant : acide citrique 5 % pH 3 à 81°-82° C. - Vitesse d'écoulement : 0,466 cm³/min. - Abscisse : 1 unité : 5 min. ; ordonnée 1 unité : 200 c/min.

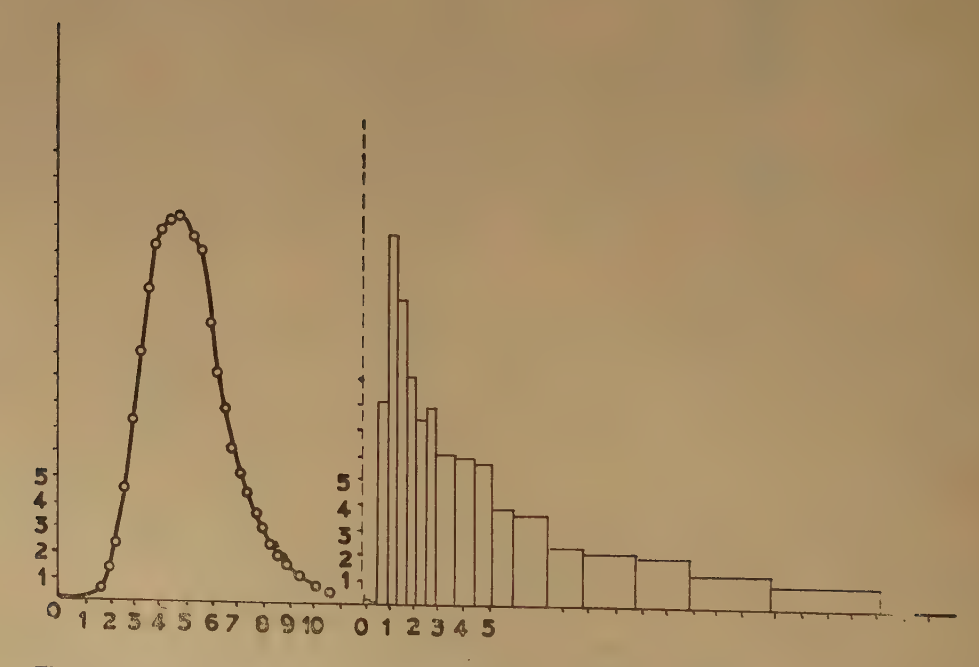


Fig. 5. — Séparation du bismuth et du polonium. — Bismuth : éluant 2 N, NO_3. - Vitesse d'écoulement : 0,365 cm³/min. - Abscisse 1 unité : 12,14 cm³ ; ordonnée 1 unité : 300 c/min - Polonium : éluant 2 N HCl. - Vitesse d'écoulement : 0,397 cm³/min. - Abscisse 1 unité : 2,5 cm³ ; ordonnée 1 unité : 3.600 c/min.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.

Comme indicateur pour le bismuth, nous avons utilisé le RaE (Bi^{210}, période 5 jours, 100 % de β^- d'énergie 1,2 MeV) et quelquefois de ThC (Bi^{212} période 60,5 min., 66.3 % de β^- d'énergie 2,3 MeV, 33,7 % d'α d'énergie 6,1 MeV, des rayons γ). Ils ont été purifiés par la méthode de M. Bouissières et Mlle Ferradini. Ainsi, on a préparé les sources de ThC comme suit : on dissout le dépôt actif du thoron d'une feuille de platine en chauffant avec l'acide nitrique dilué ; on évapore, on redissout avec un peu d'acide nitrique N/10. On le ramène à pH 2 ou 3, on extrait le ThC avec une solution du dithizone dans le chloroforme. En traitant cette solution avec l'acide chlorhydrique 0,4 N, on obtient des solutions assez pures pour nos expériences. Nous avons étudié le comportement de chaque élément séparément adsorbé sur une colonne de résine, envers divers éluants. Nous avons employé de l'Amberlite IR 100 H et le Dowex 50 comme résines cationiques et le Dowex I comme résine anionique dans des colonnes de Pyrex de diamètre interne 0,7 cm.

Comme éluants, nous avons essayé l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique à plusieurs concentrations, l'acide sulfurique 2N, une solution de soude 2N, l'acide oxalique à 4 %, une solution de sulfocyanure d'ammonium 5 %, une solution de chlorure d'ammonium 5 % à pH 1, acétone additionné d'acide chlorhydrique. Sur le Dowex I, nous avons aussi essayé l'acide chlorhydrique 11,3N et 4N.

On a toujours vérifié que l'élution était totale en traitant la colonne à l'acide chlorhydrique 4N qui élue les deux éléments assez rapidement, ou quelquefois en examinant l'activité des premières couches de la résine.

Les séparations finales étaient achevées dans une colonne de 6,5 cm de long, diamètre intérieur 0,7 cm, contenant du Dowex 50 de mesh 50-100. On a utilisé environ 120 microcuries de RaE et 30 microcuries du polonium pour chaque expérience. On verse la solution contenant des deux éléments dans l'acide chlorhydrique 0,1-0,3 N sur la résine ; après adsorption, on lave la colonne. Le RaE est élué par l'acide nitrique 2N et le polonium par l'acide chlorhydrique 2N. On suit l'élution du RaE en mesurant l'activité de la solution éluée qui passe dans un mince tuyau de plastique enroulé autour d'un compteur Geiger. L'activité du polonium dans les parties aliquotes recueillies est mesurée avec un compteur Geiger cloche, à paroi mince (modèle E M H 2, Gen. Elec. Co) de mica 1,4 mg/cm³. Les résultats d'une séparation typique sont portés sur la courbe (fig. 5).

Les études séparées avec des solutions de chaque élément, d'activité connue dans des conditions de géométrie fixes, montrent qu'on obtient environ 91 % de chaque élément à l'état pur.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mme Irène Joliot-Curie qui m'a accueilli à l'Institut du Radium et qui m'a conseillé au cours de ce travail.

Je remercie également M. Bouissières et ses collaborateurs qui ont effectué la préparation de plusieurs sources.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir par exemple Nachod F. C. — *Ion Exchange* (Academic Press, New-York, 1949) ; Kunin R. et Myers J. — *Ion Exchange Resins* (John Wiley, New-York, 1950).
(2) Ketelle B. H. et Boyd G. E. — *J. A. C. S.* (1947), **69**, 2800.
(3) Bouissières G. et Ferradini C. — *Anal. Chim. Acta* (1950), **4**, 610.
(4) Broido A., Terese J. D. et Tompkins P. C. — *A. C. Report*, CH-3631-C, nov. 1946.
(5) Lure Yu Yu et Filippova N. A. — *Zavodskaya Lab.* (1948), **14**, 159.

THÉORIE DE LA LOCALISABILITÉ DES CORPUSCULES

II. — Niveaux électroniques des atomes et énergies associées aux loges (*)

par Hélène BRION, Raymond DAUDEL et Simone ODIOT
(Institut du Radium et Institut de Mécanique Ondulatoire appliquée à la Chimie et à la Radioactivité. Paris)

Manuscrit reçu le 17-6-54

SOMMAIRE

On montre qu'il est possible d'associer aux loges découpant l'espace du cortège électronique d'un atome des énergies se comportant un peu comme celles que l'on associe aux orbitales de la théorie du champ self-consistent. Elles fournissent, en effet, dans les cas simples des approximations des énergies d'ionisation de l'atome. A la différence des énergies associées aux orbitales de la théorie du champ self, les énergies introduites ci-après peuvent être définies à partir de n'importe quel type de fonction d'onde y compris la fonction d'onde exacte.

Introduction.

Nous avons montré la possibilité d'associer (**) aux différentes couches d'un atome certains domaines de l'espace entourant le noyau de cet atome, donnant ainsi à la notion de couche une certaine signification géométrique.

Rappelons que cette association est possible dans une théorie rigoureuse, c'est-à-dire, peut être réalisée à partir d'une fonction d'onde exacte.

Au contraire la définition énergétique habituelle des couches n'est pas applicable à la fonction d'onde exacte Ψ, mais n'est valable que lorsque l'on remplace cette fonction par une forme approchée particulière. En général, dans les cas simples on pose :

$$\Psi_{ap} = dét\ \varphi_i$$

c'est-à-dire que l'on approche la véritable fonction d'onde par un déterminant construit sur certaines fonctions monoélectroniques φ_i.

Du point de vue énergétique on a intérêt à choisir comme fonctions φ_i les solutions de l'équation du champ self-consistent :

$$H\ \varphi_i = \varepsilon_i\ \varphi_i$$

Cette équation conduit à l'association naturelle de l'énergie ε_i à chaque fonction φ_i et l'on considère que ces énergies définissent les « niveaux électroniques » de l'atome.

Le succès de cette notion est lié au fait que si l'ionisation de l'atome représente une faible perturbation du système, chaque ε_i représente alors *approximativement* une des énergies d'ionisation de cet atome.

On a ainsi associé à chaque énergie d'ionisation (qui est une différence entre deux énergies totales : celle de l'atome dans l'état étudié et celle d'un état d'un de ses ions), une grandeur ε_i qui ne dépend que de l'état de l'atome. Mais cette correspondance *n'est qu'approximative* : elle ne se réalise que parce que : 1° l'atome et ses ions présentent sensiblement les mêmes propriétés de symétrie et que l'on a choisi des fonctions φ présentant ces propriétés de symétrie communes ;

2° l'ionisation perturbe peu « le champ self-consistent » si l'atome est assez gros. Dans le cas des petits atomes, cette dernière condition n'étant pas réalisée, l'approximation considérée donnera donc de moins bons résultats.

On peut se demander si la notion de loge est susceptible de nous conduire vers une autre grandeur énergétique donnant une approximation des énergies d'ionisation. L'objet de cet article est de discuter ce problème.

Energie moyenne d'un électron dans une loge.

Soit Ψ ($x_1, \omega_1, x_2, \omega_2 ..... x_j, \omega_j ..... x_n, \omega_n$) la fonction d'onde exacte (*) caractérisant l'état d'un système contenant des électrons et des noyaux d'atomes où x_j note l'ensemble des coordonnées d'espace associée au j^{eme} électron et ω_j la coordonnée de spin correspondante. L'opérateur H_j représentant l'énergie totale du j^{eme} électron peut avec des notations évidentes s'écrire :

$$H_j = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_j + \sum_i \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_I \frac{Z_I e^2}{r_{Ij}}$$

(*) 1re partie : Daudel, Odiot et Brion. — *Journal de Chimie Physique*, (1954) 51, 74.
(**) 1re partie *(loc. cit.)*.

(*) En mécanique ondulatoire à une fonction d'onde.

si Z_I note le numéro atomique du I^{eme} noyau. L'énergie moyenne dans une loge soit D_k de ce j^{eme} électron est :

$$\overline{E}_k = \frac{\int_{\vec{j} \in D_k} \Psi^* H_j \Psi \, d\tau}{\int_{\vec{j} \in D_k} \Psi^* \Psi \, d\tau}$$

où $\vec{j} \in D_k$ signifie que l'extrémité du rayon vecteur associé au j^{eme} électron reste intérieur au domaine D_k.

En raison de l'antisymétrie de Ψ l'énergie $\overline{E}_k$ considérée ne dépend pas de j mais seulement de D_k. *Il est donc ainsi possible d'associer à chaque loge k une certaine énergie moyenne* $\overline{E}_k$.

Un exemple de calcul effectif des $\overline{E}_k$.

Nous avons calculé les $\overline{E}_k$ relatifs aux loges du meilleur découpage sphérique dans le cas de l'hélium sur son premier état triplet. Nous avons montré dans le premier de cette série d'articles que ce découpage est réalisé par une sphère concentrique au noyau et de rayon :

$$R = 1{,}7 \; a_0$$

Le domaine intérieur à cette sphère constitue la loge K et le domaine extérieur la loge L.

Cette conclusion ayant été obtenue en utilisant pour représenter l'état considéré de l'hélium la fonction de Hylleraas :

$$\Psi(r_1, r_2) = s \, e^{-Z's} \, shct$$

avec :

$$s = \frac{r_1 + r_2}{a_0} \; ; \; t = \frac{r_1 - r_2}{a_0} \; ; \; c = 0{,}825 \; ; \; Z' = 1{,}374$$

c'est encore cette fonction que nous choisirons pour le calcul des $\overline{E}_k$.

L'énergie moyenne $\overline{E}_k$ d'un électron dans la loge K s'écrit :

$$\overline{E}_K = \frac{\int_0^{r_1 = 1{,}7 a_0} r_1^{\,2} dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 \, dr_2 \, \Psi^* H_1 \Psi}{\int_0^{r_1 = 1{,}7 a_0} r_1^2 \, dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 \, dr_2 \, \Psi^* \Psi}$$

et l'énergie moyenne $\overline{E}_L$ d'un électron dans la loge L se note :

$$\overline{E}_L = \frac{\int_{r_1 = 1{,}7 \alpha_0}^{\infty} r_1^2 \, dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 \, dr_2 \, \Psi^* H_1 \Psi}{\int_{r_1 = 1{,}7 \alpha_0}^{\infty} r_1^2 \, dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 \, dr_2 \, \Psi^* \Psi}$$

et l'on a :

$$H_1 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_1 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{2 e^2}{r_1}$$

Le calcul des $\overline{E}_k$ est long mais ne pose pas de question de principe. Il donne :

$$\overline{E}_K = -3{,}565 \frac{e^2}{2 a_0}$$

$$\overline{E}_L = -0{,}430 \frac{e^2}{2 a_0}$$

Il est intéressant de comparer aux $\overline{E}_k$ ainsi calculés les valeurs des ε_k déterminés selon un procédé de champ self consistent par Wilson et Lindsay (*).

Le tableau suivant permet cette comparaison et contient en même temps les valeurs expérimentales (**) des énergies d'ionisation I de l'état de l'hélium considéré :

	ε_k	I_k	$\overline{E}_k$
k = K	— 3,469	— 3,352	— 3,565
k = L	— 0,30	— 0,35	— 0,43

On voit que comme les ε_k les $\overline{E}_k$ représentent une approximation des énergies d'ionisation, ce qui contribue à montrer le caractère physique de la notion de loge. Pour la couche L l'approximation n'est pas excellente, mais cela n'est pas surprenant puisque nous avons déjà rappelé que l'approximation d'une énergie d'ionisation par une grandeur d'état ne devrait pas en principe être bonne pour un atome contenant peu d'électrons.

On notera que l'approximation donnée par la méthode du champ self est du même ordre, mais que dans ce cas la valeur théorique est supérieure à la valeur expérimentale alors que dans notre calcul la situation est inverse. On comprend d'ailleurs plus facilement la signification du sens de l'écart observé dans le cas des $\overline{E}$ que dans le cas des ε.

L'approximation d'une énergie d'ionisation par un $\overline{E}$ revient à négliger dans une certaine mesure l'énergie de réorganisation des électrons pendant l'ionisation ; puisqu'au cours de cette ionisation les électrons tendent en moyenne à se rapprocher du noyau ils fournissent de l'énergie et facilitent l'ionisation. La négligence de ce facteur doit donc conduire à surestimer l'énergie d'ionisation conformément à ce qui se passe.

Remarque.

On pourrait essayer de raisonner directement sur « les contributions » de chaque loge à l'énergie totale soit :

$$E_k = \int_{\vec{j} \in D_k} \Psi^* H_j \Psi \, d\tau$$

(*) *Phys. Rev.*, (1935), **47**, 681.
(**) Citée d'après ce même article

plutôt que sur les énergies moyennes. On montre alors sans peine la relation :

$$\sum_k E_k = \sum_k \varepsilon_k$$

mais cette façon de procéder est moins satisfaisante car la charge électronique associée à une loge n'est pas nécessairement égale à l'unité et nous avons vérifié que les valeurs E_k sont moins appropriées que les $\overline{E_k}$ à l'estimation des énergies d'ionisation.

Conclusions.

Nous avons montré la possibilité d'associer à chaque loge une grandeur énergétique : l'énergie moyenne d'un électron dans celle-ci.

Cette grandeur présente certaines analogies avec l'énergie associée aux orbitales de symétrie de la théorie du champ self consistent. En particulier l'une et l'autre donnent une approximation de certaines énergies d'ionisation. Il faut cependant insister sur le fait que l'énergie moyenne associée à une loge peut être calculée à partir d'une fonction d'onde quelconque y compris la fonction exacte, ce qui n'est pas le cas de l'énergie associée à une orbitale.

Cette discussion a peut-être en outre l'intérêt d'éclairer d'une lumière nouvelle certains problèmes liés à la quantification des systèmes de corpuscules.

On sait bien que l'énergie totale d'un tel système est quantifiée mais que par contre la quantification de fractions de cette énergie est artificielle. Cependant certaines théories approchées comme celle du champ self donne l'impression d'une quantification supplémentaire : celle liée « aux niveaux d'énergie ».

Mais celle-ci n'est qu'approximative et l'analyse que nous venons de faire nous permet de penser que ces nombres quantiques supplémentaires mais *approximatifs* que l'on peut introduire ont peut-être pour origine rigoureuse des valeurs moyennes analogues à celles que nous venons de discuter, et qui sont liées à la possibilité de définir dans l'espace d'un système des régions où les corpuscules présentent des propriétés assez bien différenciées.

La possibilité d'utiliser de telles valeurs approximatives pour représenter certaines énergies d'ionisation peut souvent être interprétée par le fait que ces ionisations reviennent pratiquement à retirer un corpuscule d'une certaine partie de l'espace du système sans que les autres régions de celui-ci en soient beaucoup perturbées.

Cette dernière remarque qui laisse pressentir le rapport existant entre la notion de loge et les orbitales localisées (*) nous amène à penser que l'emploi de la notion de loge risque de rendre plus de services directs pour l'étude des propriétés géométriques que pour l'étude énergétique des systèmes qui se rattache plutôt aux propriétés des orbitales de symétrie. Mais bien entendu pour les cas où orbitales localisées et orbitales de symétrie se confondent les rapports entre loges et propriétés énergétiques peuvent rester aussi simples que dans l'exemple que nous venons de discuter ici.

(*) Ou orbitales équivalentes de LENNARD-JONES et POPLE. — *Proc. Roy. Soc. A.* **202**, 1950, p. 166.

THÉORIE DE LA LOCALISABILITÉ DES CORPUSCULES

III. — Retour sur la signification géométrique de la notion de couche

par Simone ODIOT et Raymond DAUDEL
(Institut du Radium et Institut de Mécanique Ondulatoire
appliquée à la Chimie et à la Radioactivité. Paris)

Manuscrit reçu le 17-6-54

SOMMAIRE

On complète à l'aide de nouveaux exemples la discussion entreprise sur ce sujet dans la première partie de cette série d'articles (*).

Introduction.

Dans le premier article de cette série, on a montré que dans le cas du premier état triplet de l'hélium, il existe un découpage en loges sphériques d'ordre 1 meilleur que le découpage plan tandis que pour l'état de ce même atome représentable par :

$$\Psi = dét\ (2\ s,\ 2\ p_z)$$

le découpage plan s'impose. Dans le premier cas, la corrélation radiale l'emporte sur la corrélation angulaire. Dans le second cas, la situation est inversée. Ces faits semblent bien en accord avec les conceptions classiques qui conduisent à dire que dans le premier cas les électrons de l'hélium appartiennent à deux couches distinctes tandis que dans le second ils appartiennent à la même couche.

On pourrait cependant objecter que cet exemple n'est pas très démonstratif car le premier état triplet possède la symétrie sphérique alors que le second n'a plus qu'une symétrie axiale quand on le représente par *dét* ($2s$,2 p_z). Pour montrer que le résultat d'une telle étude dépend principalement de « l'organisation en couches » et peu des symétries nous allons maintenant discuter d'un exemple inverse où deux électrons associés à deux couches distinctes correspondent à un état à symétrie cylindrique tandis que deux électrons d'une même couche engendrent un état à symétrie sphérique. Nous étendrons ensuite ces discussions au cas plus complexe du lithium.

(*) Daudel, Odiot et Brion. — *Journal de Chimie Physique* (1954), **51**, 74.

Sur les états excités de l'hélium.

A) Considérons l'état triplet de l'hélium représentable par :

$$\Psi = dét\ (1\ s,\ 2\ p_z)$$

dans le cas où la projection de spin vaut $+\dfrac{h}{2\pi}$.

On montre sans peine en suivant la voie décrite dans l'article précité que le meilleur découpage plan présente un défaut de localisation égal à :

$$\eta = 0{,}40$$

alors que pour le meilleur découpage sphérique ($R = 1{,}8\ a_0$) celui-ci n'est que de : $\eta = 0{,}07$. Malgré la symétrie axiale le découpage sphérique s'impose en accord avec l'idée d'une organisation « sur deux couches ».

B) Considérons maintenant l'état triplet symétrisé :

$$\Psi = dét\ (2\ s,\ 2\ p_x) + dét\ (2\ s,\ 2\ p_y) + dét\ (2\ s,\ 2\ p_z)$$

toujours dans le cas où la projection de spin vaut $+\dfrac{h}{2\pi}$. Malgré la symétrie sphérique et en raison de l'organisation sur une couche, c'est le découpage plan qui s'impose avec $\eta = 0{,}41$ contre 0,48 pour le meilleur découpage sphérique ($R = 3{,}1\ a_0$).

Précisions que tous ces calculs ont été réalisés en adoptant des fonctions hydrogénoïdes avec :

$$Z_{eff} = 1{,}15 \text{ dans le cas A)}$$

et :

$$Z_{eff} = 1{,}65 \text{ dans le cas B).}$$

Application à un état excité du lithium.

Considérons un état du lithium de projection de spin $+ 3/2\ \dfrac{h}{2\pi}$ et représentable par la fonction :

$$\Psi = dét\ (1\ s,\ 2\ s,\ 2\ p_z)$$

Nous adopterons comme éléments monoélectroniques des fonctions hydrogénoïdes orthonormées :

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{3r}{a_0}}$$

$$2s = \frac{\sqrt{1,9932}}{\sqrt{32\pi}} \frac{(2 - 2,6\ r/a_0)}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{1,8\ r}{2\ a_0}}$$

$$2\ p_z = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{1,8}{a_0}\right)^{3/2} r \cos\theta\ e^{-\frac{1,8\ r}{2\ a_0}}.$$

Parmi les différents types de découpage en loges imaginables nous discuterons des trois types suivants :

a) une première loge consiste en une sphère de rayon R concentrique au noyau, les deux autres sont constituées par le reste de l'espace séparé par un plan passant par le noyau et perpendiculaire à l'axe des z;

b) on découpe l'espace en trois loges connexes à l'aide de deux sphères de rayon R_0 et R_1, et concentriques au noyau ;

c) on découpe l'espace en trois loges connexes par trois demi-plans ayant une arête commune confondue avec l'axe des z et formant des dièdres égaux.

Si l'on appelle η_i le défaut de localisation correspondant au meilleur découpage de type i on obtient :

$\eta_a = 0,148$ avec $R = 1,1\ a_0$

$\eta_b = 0,36$ avec $R_0 = 1,1\ a_0$ et $R_1 = 2,8\ a_0$

$\eta_c = 0,56$

C'est donc le découpage *a)* qui conduit à la meilleure solution en accord avec l'idée d'une organisation sur deux couches : la première contenant un électron et à laquelle s'associe la sphère de rayon 1,1 a_0, la deuxième contenant deux électrons à laquelle s'associe le reste de l'espace séparé en deux loges par un plan passant par le noyau.

Remarque.

Revenons sur le meilleur découpage *a)* dans le cas de l'état du lithium que nous discutons, on trouve : que la probabilité P_1 de trouver un électron et un seul dans la loge centrale est de 0,91 et celle P_2 de trouver un électron et un seul dans l'une des loges extérieures de 0,82.

On peut reprendre l'étude de la localisation des électrons du lithium d'un point de vue un peu différent. Introduisons l'idée de loge d'ordre 2, domaine de l'espace où l'on évalue la probabilité de rencontrer deux électrons et deux seulement avec un spin donné.

On peut chercher quel est le meilleur découpage sphérique comportant une loge centrale d'ordre 1 et une loge extérieure d'ordre 2. On trouve que celui-ci se réalise pour le même rayon :

$$R = 1,1\ a_0$$

la probabilité P_1 de trouver un électron et un seul dans la loge intérieure égalant celle de trouver deux électrons et deux seulement dans la loge extérieure et valant 0,91. Le degré de délocalisation correspondant dont la généralisation est automatique s'abaisse donc à 0,09.

En général, le remplacement de deux loges d'ordre 1 par une loge d'ordre n avec $n > 1$ tend à abaisser le degré de délocalisation (*). Nous verrons que dans certains problèmes concernant notamment les molécules, il peut être utile d'effectuer une telle substitution et que par exemple deux loges d'ordre 1 correspondant à de faibles probabilités P peuvent ainsi fusionner en une loge d'ordre 2 correspondant à une forte probabilité.

Conclusions.

Il nous semble donc avoir montré qu'au moins dans des cas simples il est possible, grâce à la notion de loge, de définir des éléments de volume qui donnent une idée de la nature de la corrélation entre les électrons d'un atome et visualisent l'idée de couche. Bien que dans ce troisième article nous n'ayons appliqué cette méthode qu'à des fonctions d'onde construites sur des éléments monoélectroniques, le procédé est par nature applicable à tous les types de fonctions d'onde donc en particulier aux fonctions rigoureuses. Il permet ainsi, au moins géométriquement, l'introduction de l'idée de couche dans des cas où il n'est pas possible de le faire selon la voie classique.

Nous espérons dans un prochain article discuter de l'application de la notion de loge dans l'étude des liaisons chimiques.

(*) Mais bien entendu au détriment de la précision que fournit le découpage sur la structure du système.

CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES INCOMPLÈTES

PARTIE I

La Méthode du Champ Moléculaire Self-Consistent et l'Etude des Etats à Couches Incomplètes

par Gaston BERTHIER

Institut du Radium, 11, rue Pierre Curie, Paris (Ve)

Manuscrit reçu le 2-7-1954

SOMMAIRE

La plupart des difficultés que présente l'étude des molécules à couches électroniques incomplètes avec les approximations habituelles du champ moléculaire self-consistent, sont dues à l'emploi de la notion d'orbitales doublement et simplement occupées. Si l'on abandonne cette représentation, qui n'est nécessaire ni physiquement ni mathématiquement dans le cas d'un état à couches incomplètes, on obtient deux systèmes d'équations différentes pour le groupe des électrons de spin α et pour celui de spin β. En particulier, à partir d'orbitales moléculaires ayant la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, on trouve deux systèmes d'équations séculaires, dont la résolution n'offre pas de difficultés particulières. Le cas des biradicaux est examiné en détail.

Les fonctions d'onde de la méthode du champ self-consistent sont généralement considérées comme les meilleures que l'on puisse obtenir pour décrire l'état d'un système atomique ou moléculaire complexe (1). La méthode la plus courante utilise le champ self-consistent de Fock, qui décrit la fonction d'onde Ψ du système par des déterminants construits à partir de fonctions monoélectroniques ψ_i comprenant une fonction de spin α ou β et une orbitale d'espace φ_i, calculée de façon à rendre minimum l'énergie électronique totale du système. Le cas le plus simple est celui des états à couches complètes, c'est-à-dire des états pour lesquels on peut se contenter d'une fonction d'onde représentée par un déterminant unique, formé d'orbitales φ_i qui sont toutes occupées par deux électrons de spin opposés ; par contre celui des états à couches incomplètes soulève, même dans le cas des atomes, des difficultés plus grandes (2).

Récemment, l'étude de la structure électronique des molécules complexes par la méthode du champ self-consistent a été facilitée par l'introduction d'une approximation supplémentaire, déjà employée dans les théories semi-empiriques, et selon laquelle les orbitales moléculaires sont écrites sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (approximation « L.C.A.O. »), dont les coefficients doivent rendre minimum l'énergie électronique totale (3, 4). La méthode a été développée (4) et appliquée (5, 6) dans le cas de molécules dont l'état fondamental est un état à couches complètes. Bien que cette catégorie comprenne la majorité des composés stables de la chimie, la généralisation de la théorie aux états à couches incomplètes nous a paru digne d'attention, tant à cause de l'importance propre de certains composés impossibles à traiter jusqu'ici (ions, radicaux libres, biradicaux...) que des incidences sur le problème des états excités.

LE PROBLÈME DES ÉTATS A COUCHES INCOMPLÈTES ET LA MÉTHODE DU CHAMP SELF-CONSISTENT

Rappelons tout d'abord le principe des méthodes de champ self-consistent sur l'exemple des états à couches complètes. Les orbitales électroniques φ_i sont déterminées de manière à rendre minimum l'énergie totale des électrons E, compte tenu des conditions d'orthonormalité imposées aux fonctions ψ_i et φ_i dans le calcul de E (7). Pour obtenir les équations correspondantes, il est commode d'employer la méthode des multiplicateurs de Lagrange. En écrivant l'hamiltonien d'un système de 2 n électrons répartis par couples de spins opposés entre n orbitales φ_i sous la forme :

$$H = \sum_{\nu}^{2n} H(\nu) + \sum_{\mu<\nu}^{n} \frac{e^2}{r(\mu\nu)} \qquad (1)$$

on a :

$$E = 2\sum_{i}^{n} I_i + \sum_{i,j}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad (2)$$

avec :

$$I_i = \int \varphi_i^* (\nu)\ H\ (\nu)\ \varphi_i\ (\nu)\ dv \qquad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} J_{ij} &= \int \varphi_i^* (\nu)\ \varphi_j^* (\mu)\ \frac{e^2}{r(\mu\nu)}\ \varphi_i\ (\nu)\ \varphi_j\ (\mu)\ dv \\ &= \int \varphi_i^*\ J_j\ \varphi_i\ dv \end{aligned} \right\} \qquad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} K_{ij} &= \int \varphi_i^* (\nu)\ \varphi_j^* (\mu)\ \frac{e^2}{r(\mu\nu)}\ \varphi_i\ (\mu)\ \varphi_j\ (\nu)\ dv \\ &= \int \varphi_i^*\ K_j\ \varphi_i\ dv \end{aligned} \right\} \qquad (5)$$

ainsi que les conditions auxiliaires :

$$\int \psi_i^* (\nu)\ \psi_i\ (\nu)\ d\tau = \delta_{ij} \qquad (6)$$

ou encore après intégration sur les variables de spin :

$$\int \varphi_i^* (\nu)\ \varphi_j\ (\nu)\ dv = \delta_{ij} \qquad (6\ bis)$$

En ajoutant à la variation δE de l'énergie les variations provenant des conditions auxiliaires (6) affectées des multiplicateurs convenables — e_{ij}, on trouve que les fonctions φ_i doivent vérifier les équations suivantes :

$$\left\{ H + \sum_j^n 2(J_j - K_j) \right\} \varphi_i = \sum_j^n \varphi_j\ e_{ji} \qquad (7)$$

où les H, J_j et K_j sont les opérateurs monoélectroniques des équations (3), (4) et (5).

Il est bien connu que les équations (7) ne définissent la fonction d'onde Ψ qu'à une transformation unitaire près, si bien qu'on peut éliminer les éléments non diagonaux e_{ij} $(j \neq i)$ de la matrice hermitique formée par les multiplicateurs de LAGRANGE, en formant avec les fonctions φ de (7) des combinaisons linéaires convenablement choisies. On peut montrer que les nouvelles orbitales φ_i ainsi obtenues vérifient les équations :

$$\left\{ H + \sum_j^n (2\ J_j - K_j) - e_i \right\} \varphi_i = 0 \qquad (8)$$

dont les opérateurs H, J_j et K_j sont définis en fonction des orbitales cherchées φ_i de la même façon que leurs homologues de (7) en fonction des anciennes fonctions φ, et dont les multiplicateurs e_i sont les éléments d'une matrice diagonale [8].

Dans le cas d'une molécule, les fonctions φ_i des équations (8) constituent selon LENNARD-JONES [9] les orbitales moléculaires proprement dites du système. Si l'on convient en outre de prendre comme orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques χ_p :

$$\varphi_i = \sum_{p=a}^{t} c_{ip}\ \chi_p \qquad (9)$$

le calcul de variation doit être effectué sur les coefficients c_{ip} eux-mêmes, et l'on obtient à la place de (8) un système d'équations linéaires et homogènes :

$$c_{ip}\ (L_{pp} - e_i) + \sum_{q \neq p} c_{iq}\ (L_{pq} - S_{pq}\ e_i) = 0\ (p, q = a, b\ldots t) \qquad (10)$$

dont les éléments de matrice $L_{pq} = I_{pq} + G_{pq}$ et S_{pq} se calculent à l'aide des orbitales atomiques de (9) :

$$S_{pq} = \int \chi_p^* (\nu)\ \chi_q\ (\nu)\ dv \qquad (11)$$

$$I_{pq} = \int \chi_p^* (\nu)\ H\ (\nu)\ \chi_q\ (\nu)\ d\tau \qquad (12)$$

$$\begin{aligned} G_{pq} &= \sum_i^n \left[2 \int \varphi_i^* (\nu)\ \chi_p^* (\mu)\ \frac{e^2}{r(\mu\nu)}\ \varphi_i\ (\nu)\ \chi_q\ (\mu)\ dv \right. \\ &\left. - \int \varphi_i^* (\nu)\ \chi_p^* (\mu)\ \frac{e^2}{r(\mu\nu)}\ \varphi_i\ (\mu)\ \chi_q\ (\nu)\ dv \right] \\ &= \sum_i^n (2\ J_{i,pq} - K_{i,pq}) \end{aligned} \qquad (13)$$

avec :

$$J_{i,pq} = \sum_{r,s} c_{ir}\ c_{is} \int \chi_r^* (\nu)\ \chi_p^* (\mu)\ \frac{e^2}{r(\mu\nu)}\ \chi_s\ (\nu)\ \chi_q\ (\mu)\ dv \qquad (14)$$

$$K_{i,pq} = \sum_{r,s} c_{ir}\ c_{is} \int \chi_r^* (\nu)\ \chi_p^* (\mu)\ \frac{e^2}{r(\mu\nu)}\ \chi_s\ (\mu)\ \chi_q\ (\nu)\ dv \qquad (15)$$

On peut considérer les multiplicateurs e des différentes orbitales moléculaires φ_i comme les valeurs qu'il faut attribuer à un paramètre d'énergie e arbitraire, pour que le système (10) possède des solutions c_{ip} non nulles ; ils sont donc donnés par la condition :

$$det\ |\ L_{pq} - S_{pq}\ e\ | = 0 \qquad (16)$$

En calculant les coefficients c_{ip} pour chacune des racines de l'équation séculaire (10), on obtient un ensemble orthogonal d'orbitales moléculaires possibles φ_i. Comme le nombre d'orbitales possibles est en général supérieur à celui des couples d'électrons disponibles, la fonction Ψ qui représente l'état fondamental de la molécule doit être construite sur les n orbitales φ_i énergétiquement les plus basses. Celles-ci constituent, sauf dans les cas de dégénérescence due à la présence de racines multiples dans l'équation (16), autant de couches complètes d'électrons. On remarque que les éléments du déterminant (16) s'expriment d'une part en fonction d'intégrales portant sur les orbitales atomiques χ_p, qu'on doit considérer comme connues dès que les dimensions géométriques de la molécule sont fixées, et d'autre part en fonction des coefficients inconnus c_{ip} des orbitales moléculaires occupées φ_i $(i = 1, 2\ldots n)$ qu'on se propose de déterminer. Conformément au caractère général des méthodes de champ self-consistent, le calcul doit être effectué par approximations successives, à partir d'un ensemble de coefficients aussi voisins que possibles des coefficients cherchés c_{ip}.

Pour étendre la méthode à des systèmes d'électrons plus complexes, le procédé le plus simple semble être de considérer d'abord un état comprenant p couches complètes d'électrons répartis par couple de spins opposés sur la même orbitale d'espace φ_i, et un certain nombre d'orbitales $p + 1 \dots q$ occupées par un seul électron. Si les électrons non couplés sont tous de même spin, on peut représenter un tel état par la fonction d'onde :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_i(1)\,\overline{\psi_1}\,(1) \dots \psi_p\,(1)\,\overline{\psi_p}\,(1)\,\psi_{p+1}\,(1) \dots \psi_q\,(1) \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \psi_1\,(q)\,\overline{\psi_1}\,(q) \dots \psi_p\,(q)\,\overline{\psi_p}\,(q)\,\psi_{p+1}(q) \dots \psi_q(q) \end{vmatrix} \qquad (17)$$

avec $N = p + q$, $\psi_i = \varphi_i\ \alpha$, $\overline{\psi}_i = \varphi_i\ \beta$.

En minimisant l'énergie électronique du système :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{p} I_i + \sum_{i=p+1}^{q} I_i + \sum_{i,j=1}^{p} (2\ J_{ij} - K_{ij})$$
$$+ \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=p+1}^{q} (2\ J_{ij} - K_{ij}) + \tfrac{1}{2} \sum_{i,j=p+1}^{q} (J_{ij} - K_{ij}) \qquad (18)$$

on trouve (10) pour les orbitales occupées par deux électrons et pour les orbitales occupées par un seul électron respectivement les équations :

$$\left\{ 2 \left[H + \sum_{j=1}^{p} 2\ J_j + \sum_{j=p+1}^{q} J_j - \sum_{j=1}^{p} K_j \right] - \sum_{j=p+1}^{q} K_j \right\} \varphi_i$$
$$= 2 \sum_{j=1}^{p} e_{ji}\ \varphi_i + \sum_{j=p+1}^{q} e_{ji}\ \varphi_i \qquad (19)$$

$$\left\{ H + \sum_{j=1}^{p} 2\ J_j + \sum_{j=p+1}^{q} J_j - \sum_{j=1}^{q} K_j \right\} \varphi_i = \sum_{j=1}^{q} e_{ji}\ \varphi_i \qquad (20)$$

La détermination des fonctions φ_i qui doivent vérifier ces équations, présente par rapport aux états à couches complètes des difficultés supplémentaires. L'existence de deux types d'équations différents selon qu'on considère les orbitales doublement ou simplement occupées, ne permet pas d'affirmer *a priori* que les orbitales fournies par l'un d'eux seront dans tous les cas orthogonales à celles de l'autre (7) ; comme l'orthogonalité entre les spinorbitales associées aux électrons non couplés et les fonctions de même spin des couches complètes doit être assurée par les orbitales d'espace φ_i, il n'est donc pas certain que la condition d'orthogonalité postulée dans l'établissement des équations (18), (19) et (20) soit réellement remplie. De plus, la notion même d'orbitales doublement et simplement occupées empêche l'élimination des multiplicateurs non diagonaux e_{ij} des équations (19) et (20), car la présence des fonctions $\varphi_1\ \varphi_2 \dots \varphi_p$ dans Ψ à la fois à titre de spinorbitales α et β, tandis que les orbitales $\varphi_{p+1} \dots \varphi_q$ y sont associées seulement avec le spin α, empêche de trouver une combinaison linéaire de l'ensemble des orbitales φ_i qui soit en même temps une transformation possible de la fonction d'onde Ψ (11) : ainsi une transformation $\psi'_i = \Sigma\ T_{ij}\ \psi_j$ ne pourrait se ramener à une transformation $\varphi'_i = \Sigma\ T_{ij}\ \varphi_i$ que si T_{ij} pouvait simultanément être nul dans $\varphi'_i\ \beta$ et différent de zéro dans $\varphi'_i\ \alpha$ pour $j = p + 1 \dots q$. En réalité, l'exemple des systèmes atomiques à couches incomplètes étudiés par cette méthode montre que les multiplicateurs non diagonaux sont précisément introduits dans le calcul numérique pour satisfaire à la condition d'orthogonalité.

Devant ces résultats, il nous a paru inutile de transposer les équations (19) et (20) dans une approximation fondée sur l'emploi de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques comme orbitales moléculaires. L'intérêt pratique de cette méthode dans le cas des états à couches complètes est dû surtout au remplacement des équations de Fock par un système d'équations linéaires et homogènes, fonction d'un seul paramètre e. Une telle simplification ne peut plus se faire ici, du fait que les multiplicateurs non diagonaux ne peuvent plus être éliminés. Si malgré tout on supprime ces derniers de façon à écrire un système d'équations séculaires habituel, on obtient deux systèmes d'équations distincts, dont les solutions ne sauraient conduire — sauf dans des circonstances exceptionnelles de symétrie — à des orbitales moléculaires possédant le caractère d'orthogonalité requis par la théorie. Toutes les difficultés rencontrées jusqu'ici dans l'étude des états à couches incomplètes, notamment en ce qui concerne les molécules, proviennent évidemment de la structure particulièrement imposée à l'onde Ψ et conduisent à chercher une représentation plus générale, ne présentant pas les mêmes inconvénients.

UNE MÉTHODE PLUS GÉNÉRALE POUR L'ÉTUDE DES ÉTATS A COUCHES INCOMPLÈTES

Dans une théorie où le spin des électrons est introduit par des fonctions de spin simplement juxtaposées à des fonctions monoélectroniques d'espace, comme celle du champ self-consistent de Fock, la notion d'orbitales doublement occupées s'impose naturellement pour l'étude des états à couches complètes, parce que les deux groupes d'électrons α et β jouent exactement le même rôle, tant au point de vue physique que mathématique. Au contraire dans les états à couches incomplètes, elle est introduite par analogie, sans constituer pour la méthode du champ self-consistent une hypothèse vraiment nécessaire, en raison de la dissymétrie des termes d'échange relatifs aux deux groupes d'électrons (11, 12). Une fonction d'onde Ψ formée par des orbitales d'espace différentes, selon que la fonction de spin associée est α ou β, offre donc une voie possible pour une description meilleure des systèmes à couches électroniques incomplètes.

Considérons un système de N électrons, représenté par une fonction d'onde de la forme :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\,\psi_3(1)\ldots\ldots\psi_q(1)\,\overline{\psi}_2(1)\,\overline{\psi}_4(1)\ldots\ldots\overline{\psi}_r(1) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_1(q)\,\psi_3(q)\ldots\ldots\psi_q(q)\,\overline{\psi}_2(q)\,\overline{\psi}_4(q)\ldots\ldots\overline{\psi}_r(q) \\ \psi_1(2)\,\psi_3(2)\ldots\ldots\psi_q(2)\,\overline{\psi}_2(2)\,\overline{\psi}_4(2)\ldots\ldots\overline{\psi}_r(2) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_1(r)\,\psi_3(r)\ldots\ldots\psi_q(r)\,\overline{\psi}_2(r)\,\overline{\psi}_4(r)\ldots\ldots\overline{\psi}_r(r) \end{vmatrix} \tag{21}$$

avec q spinorbitales $\psi_q = \varphi_q\,\alpha$ numérotés de 1 3 5 ..... q et r spinorbitales $\overline{\psi}_r = \varphi_r\,\beta$ numérotés 2, 4, 6 ..... r Comme les deux groupes d'orbitales d'espace φ_1 ..... φ_q et φ_2 ..... φ_r ne sont pas composés des mêmes fonctions, on doit supposer pour appliquer la méthode habituelle du champ self-consistent, que la condition d'orthogonalité relative aux Ψ_i est assurée par les fonctions de spin α et β quand les spins sont opposés, et les φ_i quand les spins sont parallèles :

$$\int \varphi_i^*\,(v)\;\varphi_j\,(v)\;dv = \delta_{ij} \tag{22}$$

pour :

$$i \text{ et } j = 1\;3\;5\;\ldots\ldots\;q$$

ou bien :

$$i \text{ et } j = 2\;4\;6\;\ldots\ldots\;r$$

Par un calcul tout à fait analogue à celui des états à couches complètes (cf. réf. 7) on trouve que l'énergie électronique totale du système a pour expression :

$$E = \sum_{i=1,2\ldots}^{N} I_i + \tfrac{1}{2}\left(\sum_{i,j=1,2\ldots} J_{ij} - \sum_{i,j=1\ldots}^{q}{}^{\alpha} K_{ij} - \sum_{i,j=2\ldots}^{r}{}^{\beta} K_{ij}\right) \tag{23}$$

et que les orbitales φ_i doivent vérifier les deux systèmes d'équations simultanées :

$$\left(H + \sum_{j=1,2..}^{N} J_j - \sum_{j=1}^{q}{}^{\alpha} K_j\right)\varphi_i = \sum_{j=1}^{q}{}^{\alpha} e_{ji}\,\varphi_i \quad (i = 1\;3\;5\;\ldots\ldots\;q)$$
$$\left(H + \sum_{j=1,2\ldots}^{N} J_j - \sum_{j=2}^{r}{}^{\beta} K_j\right)\varphi_i = \sum_{j=2}^{r}{}^{\beta} e_{ji}\,\varphi_i \quad (i = 2\;4\;6\;\ldots\ldots\;r) \tag{24}$$

équations dans lesquelles $\Sigma\alpha$ ou $\Sigma\beta$ désignent des sommations à effectuer exclusivement sur les orbitales de spin α, ou bien de spin β.

Contrairement à la méthode décrite dans le paragraphe précédent, une telle théorie se prête à l'élimination des multiplicateurs non diagonaux e_{ij}. On peut en effet faire subir aux orbitales φ_i associées aux spins α une transformation unitaire U, et aux orbitales φ_i associées aux spins β une autre transformation unitaire V, à l'aide desquelles on fait disparaître séparément les multiplicateurs non diagonaux de chacun des systèmes (24) ; l'ensemble est évidemment une transformation possible de la fonction Ψ.

Comme les orbitales φ'_i ainsi obtenues sont liées aux anciennes orbitales φ_i par des relations de la forme ([13]):

$$\sum_{i=1}^{q}{}^{\alpha} [\varphi'_i\,(\mu)]^*\;\varphi'_i\,(\nu) = \sum_{j=1}^{q}{}^{\alpha} \varphi_j^*\,(\mu)\;\varphi_j\,(\nu)$$
$$\sum_{i=2}^{r}{}^{\beta} [\varphi'_i\,(\mu)]^*\;\varphi'_i\,(\nu) = \sum_{j=2}^{r}{}^{\beta} \varphi_j^*\,(\mu)\;\varphi_j\,(\nu) \tag{25}$$

on peut définir les opérateurs J_j et K_j en fonction des nouvelles orbitales de la même façon qu'en fonction des anciennes et poser en supprimant le signe ' :

$$\left(H + \sum_{j=1,2\ldots}^{N} J_j - \sum_{j=1}^{q}{}^{\alpha} K_j\right)\varphi_i = e_i\,\varphi_i \quad (i = 1\;3\;5\;\ldots\ldots\;q)$$
$$\left(H + \sum_{j=1,2.}^{N} J_j - \sum_{j=2}^{r}{}^{\beta} K_j\right)\varphi_i = e_i\,\varphi_i \quad (i = 2\;4\;6\;\ldots\ldots\;r) \tag{26}$$

Pour calculer l'énergie totale E, on peut utiliser les relations :

$$e_i = I_i + \sum_{i,j=1,2\ldots}^{N} J_{ij} - \sum_{j=1}^{q}{}^{\alpha} K_{ij} \quad (i = 1\;3\;5\;\ldots\ldots\;q)$$
$$e_i = I_i + \sum_{i,j=1,2\ldots}^{N} J_{ij} - \sum_{j=2}^{r}{}^{\beta} K_{ij} \quad (i = 2\;4\;6\;\ldots\ldots\;r) \tag{27}$$

obtenues en multipliant chaque équation de (26) par φ_i^* à gauche et en intégrant ; introduites dans (23) elles conduisent à la formule :

$$E = \tfrac{1}{2} \sum_{i=1,2\ldots}^{N} (I_i + e_i) \tag{28}$$

qui évite le calcul des intégrales J_{ij} et K_{ij}, au moins formellement. La transposition des équations (26) au cas d'orbitales moléculaires composées d'orbitales atomiques, donne deux systèmes d'équations linéaires et homogènes du type habituel :

$$c_{ip}\,(L_{pp} - e_i) + \sum_{p \neq q} c_{iq}\,(L_{pq} - S_{pq}\,e) = 0 \quad (p, q = a\,b\,\ldots\ldots\,t)$$

où :

$$L_{pq} = I_{pq} + G_{pq}$$

avec :

$$G_{pq} = \sum_{i=1,2\ldots}^{N} J_{i,pq} - \sum_{j=1}^{q}{}^{\alpha} K_{i,pq} \tag{29}$$

pour :

$$i = 1\;3\;\ldots\ldots\;q$$

et :

$$G_{pq} = \sum_{i=1,2\ldots}^{N} J_{i,pq} - \sum_{i=2}^{r}{}^{\beta} K_{i,pq} \tag{30}$$

pour :

$$i = 2\;4\;\ldots\ldots\;r$$

Pour chaque direction du spin, on a une famille d'orbitales moléculaires φ_i donnée par les racines e_i de l'équation séculaire correspondante *det* $|L_{pq} - S_{pq}\,e| = 0$. La méthode des approximations successives devra s'effectuer simultanément sur deux systèmes d'équations en général distincts ; on voit que

les orbitales seront bien orthogonales à l'intérieur d'une même famille, mais non d'une famille à l'autre, si bien que la condition d'orthogonalité entre spinorbitales α et β est effectivement assurée par les fonctions de spin. On remarquera que les deux systèmes d'équations (26) ou (27) se réduisent à un seul si les deux groupes d'électrons α et β sont équivalents ; la méthode développée ici doit donc être considérée comme une généralisation logique des méthodes de champ self-consistent relatives aux états à couches complètes (*) :

Les questions d'orthogonalité ne sont pas les seules difficultés que soulève l'étude des systèmes à couches électroniques incomplètes. Les méthodes précédentes supposent toutes qu'une fonction d'onde Ψ ayant la forme d'un déterminant unique correspond à un état réellement observable du système considéré. Mais comme l'arrangement des spins n'est pas déterminé de façon unique dans un système à couches incomplètes, il s'introduit une dégénérescence spinorbitale, qui conduit à utiliser comme fonction d'onde une combinaison linéaire Ω de déterminants du type 17 [14], même si l'on veut continuer à négliger, comme précédemment, toute possibilité d'une représentation plus étendue de la fonction d'onde à l'aide des interactions de configurations. Il semble donc qu'en général il faille faire un calcul de variation portant à la fois sur les coefficients de la combinaison linéaire Ω et sur les orbitales à partir desquelles les déterminants de Ω sont construits. Dans la pratique, le processus de minimisation par rapport aux coefficients de Ω est le plus souvent inutile, parce que ceux-ci sont déterminés *a priori* par la structure du système ; quant au calcul de variation sur les orbitales moléculaires, il peut être limité aux différentes composantes Ψ de la fonction globale Ω, comme on le verra dans l'exemple traité ci-après. Un cas encore plus simple est celui des systèmes qui comprennent un nombre égal d'orbitales de spin α ou β, formant couches complètes puis une ou plusieurs orbitales d'un spin déterminé, tels les radicaux libres : la combinaison Ω se réduit à un seul terme Ψ, de telle sorte que la méthode précédente est directement applicable.

On peut rappeler aussi qu'un emploi correct de la méthode de variation exige que la fonction d'onde Ψ représentant un état donné soit orthogonale à tous les états d'énergie inférieure. Cette condition devrait être prise en considération dans l'étude des états excités, mais les complications qu'elle apporte aux théories de champ self-consistent sont telles, qu'on doit renoncer le plus souvent à en tenir compte d'une façon formelle [15]. Il est évident que ces difficultés ne se produisent pas, si l'état excité et les états inférieurs appartiennent à des représentations irréductibles différentes du groupe de symétrie du système considéré.

APPLICATION A L'ÉTAT BIRADICALAIRE

Comme exemple de système pour lequel un déterminant unique Ψ ne constitue pas toujours une fonction d'onde satisfaisante, on peut prendre le cas des systèmes contenant selon la terminologie habituelle deux électrons non couplés à l'extérieur d'un ensemble de couches complètes C. Abstraction faite des atomes, cette structure correspond à l'état fondamental des biradicaux et à un grand nombre d'états excités d'intérêt spectroscopique [16]. Les fonctions de spin affectées aux électrons extérieurs peuvent être distribuées de quatre manières différentes :

I	II	III	IV
↓	↑	↑	↓
↑	↓	↑	↓

Dans les deux premiers arrangements, le système global possède un spin total Σm_s nul ; dans les deux derniers cas, le spin total est égal à $+1$ et à -1. Si l'on écrit pour chacun d'eux une fonction d'onde du type Ψ, on constate immédiatement que les déterminants Ψ_{I} et Ψ_{II} appartiennent à un même état dégénéré — car Ψ_{II} se déduisant de Ψ_{I} par une simple permutation des symboles α et β, contient les mêmes orbitales d'espace associées à un spin différent — et que de la même façon Ψ_{III} et Ψ_{IV} appartiennent aussi à un état dégénéré. Pour avoir une représentation correcte du système, on doit effectuer un calcul de perturbation en prenant comme fonction d'onde des combinaisons linéaires des Ψ ; on obtient les combinaisons suivantes [17] :

$$\Omega_{I} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{I} + \Psi_{II}) \tag{31}$$

$$\Omega_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{I} - \Psi_{II}) \tag{32}$$

$$\Omega_{III} = \Psi_{III}, \quad \Omega_{IV} = \Psi_{IV} \tag{33}$$

(*) Un exposé sommaire de la méthode développée ici a été donné dans le numéro du 4 janvier 1954 des C. R. de l'Académie des Sciences (tome 238, page 91), ainsi qu'une application numérique à l'étude du radical allyle. Dans une courte note publiée au *Journal of Chemical Physics* (mars 1954, tome 22, page 571) indépendamment, Pople et Nesbet ont indiqué le principe d'une méthode self-consistente pour les radicaux, qui coïncide avec la nôtre.

Bien qu'elles correspondent à la même énergie, les fonctions Ψ_{III} et Ψ_{IV} ne se combinent pas, parce que le spin total est différent.

Si l'on conserve pour les niveaux électroniques intérieurs C la notion d'orbitales doublement occupées et si l'on forme les quatre déterminants Ψ *à partir des mêmes fonctions d'espace* φ_i *disposées dans le même ordre*, on trouve que l'énergie de l'état Ω_I est identique à celle des états Ψ_{III} et Ψ_{IV}, tandis que l'énergie de Ω_{II} est plus élevée. Dans cette approximation, le système présente donc un état triplet décrit par les fonctions d'onde Ω_I, Ψ_{III}, Ψ_{IV} et un état singulet plus élevé décrit par Ψ_{II}.

Selon la méthode de champ self-consistent développée ici, il n'y a pas lieu de faire ces hypothèses. L'étude des états III et IV n'offre pas de difficultés : ceux-ci sont représentables par un déterminant unique Ψ_{III} ou Ψ_{IV} — conformément à une remarque faite dans le paragraphe précédent à propos des systèmes à couches incomplètes dont les électrons extérieurs ont des spins parallèles — composé des mêmes orbitales φ_i et possède la même énergie donnée par les formules (23) ou (28).

Le cas des états Ω_I et Ω_{II} est moins immédiat. Connaissant les composantes Ψ_I et Ψ_{II} des fonctions d'onde Ω, on peut calculer les énergies E_I et E_{II} par les formules :

$$E_I = \frac{Q + R}{1 + S} \qquad (34)$$

$$E_{II} = \frac{Q - R}{1 - S} \qquad (35)$$

ou Q, R et S désignent les éléments de matrice :

$$Q = \int \Psi_I^* \mathcal{H} \Psi_I \, d\tau = \int \Psi_{II}^* \mathcal{H} \Psi_{II} \, d\tau \qquad (36)$$

$$R = \int \Psi_I^* \mathcal{H} \Psi_{II} \, d\tau \qquad (37)$$

$$S = \int \Psi_I^* \Psi_{II} \, d\tau \qquad (38)$$

En principe les orbitales φ_i avec lesquelles les déterminants Ψ sont formés, devraient être données par un calcul de variation effectué séparément pour chacun des états (cf. réf. 11), de telle sorte que Ω_I et Ω_{II} ne seraient pas composés en général des mêmes fonctions Ψ_I et Ψ_{II}. Mais comme on le verra plus loin, en raison de la non-orthogonalité des fonctions d'espace associées à des spins différents φ_i et $\bar{\varphi}_j$, l'élément d'interaction R apporte un grand nombre de termes, dont il devrait être tenu compte dans le processus de minimisation. Comme ces termes compliquent beaucoup les équations auxquelles doivent obéir les fonctions cherchées φ_i et sont surtout difficiles à transposer dans les théories moléculaires fondées sur l'emploi des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, il nous a semblé nécessaire de simplifier le problème pour arriver à une méthode utilisable pratiquement. Au lieu d'entreprendre un calcul de variation sur les expressions (34) et (35), on peut se borner à calculer par la méthode utilisée pour les fonctions d'onde du type Ψ, le déterminant Ψ qui représente, à la répartition des spins près, les arrangements I et II, et identifier Ψ avec les fonctions Ψ_I et Ψ_{II} contenues dans les éléments de matrice Q et R. Un tel procédé, qui revient à effectuer le calcul de minimisation relatif aux orbitales φ_i avant la superposition des fonctions Ψ, ne permet pas une détermination indépendante des états Ω_I et Ω_{II}, mais n'exige comme calculs supplémentaires par rapport aux méthodes habituelles, que celui des éléments de matrice Q, R et S à partir des Ψ ; il consiste à remplacer en quelque sorte les niveaux d'énergie E_I et E_{II} par leur « centre de gravité » Q [18].

Il est évident qu'aucune des énergies E_I ou E_{II} obtenue de la sorte ne doit en général coïncider avec l'énergie des états III et IV ; on obtient donc *une séparation en deux* des composantes de l'état triplet par lequel les théories habituelles décrivent les systèmes biradicalaires et apparentés, sans qu'il soit besoin d'évoquer de couplage spinorbite.

Calcul des éléments de matrice Q,R et S.

Seuls les éléments R et S, qui correspondent à l'interaction des fonctions Ψ_I et Ψ_{II}, demandent réellement un calcul explicite, car Q représentant l'énergie d'un système dont la fonction d'onde est un déterminant Ψ, est donné par l'expression (23). Le calcul se ramène à celui d'intégrales :

$$A = \int \Psi_I^* \mathcal{A} \Psi_{II} \, d\tau$$

où $\mathcal{A}$ désigne soit l'opérateur unité soit des opérateurs de la forme :

$$\mathcal{U} = \sum_{\nu} U(\nu) \quad (\nu = 1\ 2\ \ldots\ldots\ r) \qquad (39)$$

$$\mathcal{V} = \sum_{\mu\nu} V(\mu\nu) \quad (\mu\nu = 12,\ 13\ \ldots\ldots\ 1r,\ 23\ \ldots\ldots,\ qr) \qquad (40)$$

mettant en jeu les coordonnées des électrons du système individuellement (U) ou par paires (V). Posons :

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1(1)\bar{\varphi}_2(2) \ldots\ldots \varphi_m(m)\bar{\varphi}_n(n) \ldots\ldots \varphi_q(q)\bar{\varphi}_r(r)| \qquad (41)$$

$$\Psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_2(1)\bar{\varphi}_1(2) \ldots\ldots \varphi_n(m)\bar{\varphi}_m(n) \ldots\ldots \varphi_r(q)\bar{\varphi}_q(r)|. \qquad (42)$$

en affectant d'indices impairs les fonctions d'espace φ associées au spin α et d'indices pairs les fonctions $\bar{\varphi}$ associées au spin β dans le déterminant Ψ_I :

spin α 1 3 ..... *g i k m o q*
spin β 2 4 ..... *h j l n p r*

Il n'y aura donc pas lieu de supposer une relation d'orthogonalité entre les fonctions φ de parité différente. Nous supposerons en outre pour simplifier l'écriture, que les fonctions φ sont réelles.

Pour calculer l'intégrale A, on sait qu'il suffit de combiner le terme diagonal de Ψ_{I} avec tous les termes du déterminant Ψ_{II} :

$$A = \int \varphi_1(1) \ldots\ldots \bar{\varphi}_r(r)\, \mathcal{A} \sum_P (-1)^p P \{ \varphi_2(1) \ldots\ldots \bar{\varphi}_q(r) \} \, d\tau \quad (43)$$

Cependant, en raison de l'orthogonalité des fonctions de spin α et β, il n'est pas nécessaire de considérer toutes les permutations d'indices P qu'on pourrait effectuer sur le terme diagonal de Ψ_{II}, mais seulement celles qui conservent la coïncidence des spins dans les deux termes situés de part et d'autre de A. Autrement dit, il suffit d'effectuer séparément la permutation P_g des indices pairs entre les orbitales de spin α et la permutation P_u des indices impairs entre celles de spin β ; comme le signe de la permutation globale P ainsi obtenue est égal au produit des signes des permutations P_g et P_u utilisées, on peut donc écrire :

$$A = \int \varphi_1(1) \ldots\ldots \varphi_q(q)\, \overline{\varphi_2}(2) \ldots\ldots \overline{\varphi_r}(r)$$
$$\times\, \mathcal{A} \left[\sum_P (-1)^p P_g \{ \varphi_2(1) \ldots\ldots \varphi_r(q) \}\right] \quad (44)$$
$$\left[\sum_P (-1)^p P_u \{ \overline{\varphi_1}(2) \ldots\ldots \overline{\varphi_q}(r) \}\right] dv$$

$$\mathrm{I}\ \mathcal{A} = 1$$

Ce cas correspond à l'intégrale de recouvrement entre les fonctions Ψ_{I} et Ψ_{II}, c'est-à-dire à l'élément de matrice S. Si S_j^i désigne l'intégrale de recouvrement entre orbitales de parité différente φ_i et φ_j :

$$S_j^i = \int \varphi_i(v)\, \varphi_j(v)\, dv = S_i^j \quad (45)$$

formée à l'aide de l'orbitale φ_i du déterminant Ψ_{I} et de l'orbitale φ_j du déterminant Ψ_{II}, l'intégrale S se compose de termes de la forme :

$$P_g\, S_2^1 \ldots\ldots S_j^i \ldots\ldots S_r^q \times P_u\, S_1^2 \ldots\ldots S_i^j \ldots\ldots S_q^r \quad (46)$$

Comme les indices supérieurs se rapportent aux orbitales de Ψ_{I} et les indices inférieurs aux orbitales de Ψ_{II} qui ont été utilisées, les symboles de permutation P_g et P_u portent sur les indices inférieurs et représentent, le premier, une permutation des nombres pairs 2 ..... *j*..... *r*, et le second, une permutation des nombres impairs 1..... *i*..... *q*.

L'élément de matrice S a donc pour valeur :

$$S = \left[\sum_P (-1)^p P_g\, S_2^1 \ldots\ldots S_j^i \ldots\ldots S_r^q\right]$$
$$\left[\sum_P (-1)^p P_u\, S_1^2 \ldots\ldots S_i^j \ldots\ldots S_q^r\right] \quad (47)$$

Il est facile de voir que la somme des termes « impairs » de l'expression (47) est égale à la somme des termes « pairs » :

$$\sum_P (-1)^p P_u\, S_1^2 \ldots S_i^j \ldots S_q^r = \sum_P (-1)^p P_g\, S_2^1 \ldots S_j^i \ldots S_r^q \quad (48)$$

en raison de la relation $S_j^i = S_i^j$, d'où finalement :

$$S = \left[\sum (-1)^p P_g\, S_2^1 \ldots S_j^i \ldots S_r^q\right]^2 \quad (49)$$

$$\mathrm{II}\ \mathcal{A} = \mathcal{U} = \sum_\nu U(\nu)$$

U (ν) est par exemple l'opérateur d'énergie cinétique et potentielle H (ν) de l'hamiltonien (1). On pose avec les mêmes conventions que précédemment :

$$U_j^i = \int \varphi_i(\nu)\, U(\nu)\, \varphi_j(\nu)\, dv = U_i^j \quad (50)$$

La contribution à l'intégrale A d'un opérateur monoélectronique U(k) associé dans Ψ_{I} à une orbitale impaire φ_k (k) s'écrit :

$$A_k = \left[\sum_P (-1)^p P_g\, S_2^1 \ldots S_j^i U_l^k \ldots S_r^q\right]$$
$$\left[\sum_P (-1)^p P_u\, S_1^2 \ldots S_i^j S_k^l \ldots S_q^r\right] \quad (51)$$

et celle d'un opérateur U(n) associé dans Ψ_{I} à une orbitale paire φ_n (n) :

$$A_n = \left[\sum_P (-1)^p P_g\, S_2^1 \ldots S_l^k S_n^m \ldots S_r^q\right]$$
$$\left[\sum_P (-1)^p P_u\, S_1^2 \ldots S_k^l U_m^n \ldots S_q^r\right] \quad (52)$$

On notera que dans ces expressions la position des facteurs tels que U_l^k, est déterminée par la parité et le rang de l'orbitale $\varphi_k(k)$ dans le terme diagonal du déterminant Ψ_{I}.

Il est facile de voir que la contribution des opérateurs « pairs » tels que U(n) est égale à la contribution totale des opérateurs « impairs » U(k), en raison des relations $S_j^i = S_i^j$, $U_j^i = U_i^j$. L'opérateur U(n) fournit en effet des termes de la forme :

$$S_x^2 \ldots\ldots S_x^k S_x^j \ldots\ldots S_x^l U_i^n \ldots\ldots S_x^r \quad (53)$$

dont les homologues :

$$S_y^1 \ldots\ldots S_y^g U_n^i \ldots\ldots S_y^k S_y^m \ldots\ldots S_y^q \quad (54)$$

se retrouvent avec la même valeur absolue dans le développement de A_i, quand on remplace les indices x par une permutation des nombres impairs autres que i et les indices y par une permutation des nombres pairs autres que n. L'identité des signes se vérifie immédiatement, si l'on remarque qu'il existe dans l'expression (53) au moins un terme, dans lequel il suffit de faire varier les indices d'une unité pour en déduire l'homologue de (54) : la présence du facteur U_i^n dans (53) entraînant celle de U_n^i dans (54), il faut poser $x = m$ dans S_x^l et $y = j$ dans S_y^m pour que les indices inférieurs des deux termes diffèrent seulement d'une unité ; quant aux autres indices, on peut prendre par exemple l'ordre naturel des nombres impairs pour x et des nombres pairs pour y (à l'exception des valeurs m et i, j et n déjà utilisées). Ce choix est en effet compatible avec l'égalité en valeur absolue des termes considérés ; comme il conduit à attribuer aux indices inférieurs de chacun d'eux une

suite de nombres représentant respectivement une permutation des nombres impairs et une permutation des nombres pairs voisins dans la suite naturelle des nombres entiers, il assure en outre l'égalité des signes. Il en est de même pour tous les autres termes homologues des expressions (53) et (54), car ils peuvent se déduire des précédents par des permutations semblables d'indices.

Dans le calcul de A, on peut donc également se limiter aux termes pairs en écrivant :

$$A = 2\,[\sum_P (-1)^p\, P_g\, S_2^1 \ldots\ldots S_j^i \ldots\ldots S_r^q] \times \Sigma^k\, [\sum_P (-1)^p\, P_g\, S_2^1 \ldots\ldots S_j^i\, U_l^k \ldots\ldots S_r^q] \quad (55)$$

Σ^k indiquant ici une somme de termes du type (53), dans laquelle le facteur U occupe toutes les positions possibles :

$$\text{III} \quad \mathcal{A} = \mathcal{V} = \sum_{\mu\nu} V\,(\mu\nu)$$

$V(\mu\nu)$ représente par exemple l'interaction $e^2/r(\mu\nu)$ des électrons μ et ν. Afin de pouvoir écrire le résultat des intégrations en respectant l'ordre des indices dans chaque permutation, on pose avec les mêmes conventions qu'en I et II :

$$V_j^i\, V_l^k = \int \varphi_i\,(\mu)\, \varphi_k\,(\nu)\, V\,(\mu\nu)\, \varphi_j\,(\mu)\, \varphi_l\,(\nu)\, dv \quad (56)$$

et l'on a :

$$V_j^i\, V_l^k = V_l^i\, V_k^j = V_l^k\, V_j^i \neq V_l^i\, V_j^k \quad (57)$$

En particulier :

$$V_j^i\, V_i^j = K_{ij} \neq J_{ij} \text{ pour } j \neq i$$

Le calcul de la contribution $A\mu\nu$ apportée à l'intégrale A par chaque paire d'électrons qu'on peut considérer dans le système, est différent selon que les électrons μ et ν sont affectés à des orbitales de même spin ou de spins contraires dans le terme diagonal de Ψ_{I}.

a) *Orbitales de même spin.*

La contribution à l'intégrale A de l'opérateur V (*im*) associé dans Ψ_{I} à des orbitales impaires φ_i (*i*) et φ_m (*m*) est :

$$V_{im} = [\sum_P (-1)^p\, P_g\, S_2^1 \ldots\ldots V_j^i\, S_l^k\, V_n^m \ldots\ldots S_r^q] \times [\sum_P (-1)^p\, P_u\, S_1^2 \ldots\ldots S_i^j\, S_k^l\, S_m^n \ldots\ldots S_q^r] \quad (58)$$

et celle d'un opérateur V(*jn*) associé dans Ψ_{I}, à des orbitales paires $\varphi_j(j)$ et $\varphi_n(n)$:

$$V_{jn} = [\sum_P (-1)^p\, P_g\, S_2^1 \ldots\ldots S_j^i\, S_l^k\, S_n^m \ldots\ldots S_r^q] \times [\sum_P (-1)^p\, P_u\, S_1^2 \ldots\ldots V_i^j\, S_k^l\, V_m^n \ldots\ldots S_q^r] \quad (59)$$

On montre par un procédé en tous points semblable à celui de II, que la contribution totale des opérateurs « pairs » V(*jn*) est égale à la contribution totale des opérateurs « impairs » V(*im*), en raison des relations (57). L'interaction des électrons associés à des orbitales de même spin apporte donc à A une contribution totale :

$$A' = 2\,[\sum_P (-1)^p\, P_g\, S_2^1 \ldots\ldots S_j^i\, S_l^k\, S_n^m \ldots\ldots S_r^q] \times \Sigma^{im}\, [\sum_P (-1)^p\, P_g\, S_2^1 \ldots\ldots V_j^i\, S_l^k\, V_n^m \ldots\ldots S_r^q] \quad (60)$$

La sommation Σ^{im} doit être effectuée ici, de façon à ce que les deux symboles V occupent toutes les positions correspondant aux *combinaisons* deux à deux des nombres impairs 1 à *q*.

a) *Orbitales de spins contraires.*

La contribution de l'opérateur V(*in*) associé dans Ψ_{I} à deux orbitales de parité différente $\varphi_i(i)$ et $\varphi_n(n)$ s'écrit :

$$V_{in} = [\sum_P (-1)^p\, P_g\, S_2^1 \ldots\ldots V_j^i\, S_l^k\, S_n^m \ldots\ldots S_r^q] \times [\sum (-1)^p\, P_u\, S_1^2 \ldots\ldots S_i^j\, S_k^l\, V_m^n \ldots\ldots S_q^r] \quad (61)$$

Parmi tous les termes formant V_{in}, les uns sont propres à l'opérateur $V_{(in)}$ et ne se répètent pas dans une autre intégrale, tandis que les autres se retrouvent dans deux intégrales différentes. Le premier groupe contient les termes dans lesquels le facteur V_n^i contenu dans la permutation paire de (61) est associé au facteur V_i^n de la permutation impaire :

$$[\sum_P (-1)^p\, P_g\, S_y^1 \ldots\ldots V_n^i \ldots\ldots S_y^q]\; [\sum_P (-1)^p\, P_u\, S_x^2 \ldots\ldots V_i^n \ldots\ldots S_x^r] \quad (62)$$

On obtient tous les termes de ce type en considérant dans le développement de l'intégrale $\int \Psi_{\text{I}}\; V(in)\; \Psi_{\text{II}}\; dv$ toutes les permutations des nombres pairs *y* autres que *n* et des nombres impairs *x* autres que *i*. Si l'on choisit comme permutation des nombres impairs la suite des nombres immédiatement inférieurs aux nombres pairs de la première permutation, il est évident qu'on doit affecter du signe plus le terme ainsi formé ; en particulier celui pour lequel les indices inférieurs des S sont dans l'ordre naturel (abstraction faite de l'indice porté par V), est positif. Comme tous les autres termes peuvent se déduire du précédent par permutation, la parité de la permutation des indices portés par les S détermine donc le signe de chacun d'eux. L'expression (62) se réduit à :

$$V_n^i V_i^n [\sum_P (-1)^p P_g S_2^1 \ldots S_l^k \ldots S_r^q]\, [\sum_P (-1)^p P_u S_1^2 \ldots S_k^l \ldots S_q^r] = V_n^i\, V_i^n\, [\Sigma\, (-1)^p\, P_g\, S_2^1 \ldots S_l^k \ldots S_r^q]^2 \quad (63)$$

où l'on doit omettre le facteur S_n^i correspondant à l'opérateur étudié.

La contribution totale du premier groupe à l'intégrale A a donc pour valeur :

$$A'' = \Sigma^{in} V_n^i V_i^n [\Sigma (-1)^p P_g S_2^1 \ldots . S_l^k \ldots . S_r^q]^2 \quad (64)$$

Le second groupe contient les termes du type :

$$S_2^1 \ldots . V_j^i S_l^k S_n^m \ldots . S_r^q \times S_1^2 \ldots . S_i^j S_k^l V_m^n \ldots . S_r^q \quad (65)$$

où l'un des indices inférieurs affectés aux facteurs V au moins est différent des indices supérieurs *i*, *n*. En raison des relations d'égalité (45) et (57), de tels termes se retrouvent nécessairement dans le développement de l'intégrale $\int \Psi_I V(mj) \Psi_{II} dv$. L'identité des signes résulte comme précédemment des correspondances que l'on peut établir entre la parité des permutations des nombres pairs et impairs. Par suite, on peut écrire la contribution totale du second groupe sous la forme :

$$A'' = 2 \Sigma^{in} \{[\sum_P (-1)^p P_g S_2^1 \ldots . V_y^i S_l^k S_n^m \ldots . S_r^q]$$
$$\times [\sum_P (-1)^p P_u S_1^2 \ldots . S_i^j S_k^l V_x^n \ldots . S_q^r]\} \quad (66)$$

où l'on doit considérer toutes les permutations des nombres pairs qui affectent V_y^i d'un indice inférieur $y > n$, et toutes les permutations des nombres impairs qui affectent V_x^n d'un indice inférieur $x \geq i$; la condition plus restrictive $y > n$ a été introduite pour exclure les termes du premier groupe. La sommation Σ^{in} doit être effectuée de façon à ce que les deux symboles V occupent toutes les positions correspondant aux combinaisons deux à deux des nombres de parité contraire 1..... *r*.

A titre d'application pratique des méthodes présentées ici, nous avons calculé les niveaux d'énergie des électrons π dans le radical allyle CH_2—CH—CH_2 et le biradical di-allylène $(CH_2)_2$—C—C—$(CH_2)^2$, avec les approximations habituelles du champ moléculaire self-consistent pour l'étude des systèmes conjugués. Les résultats obtenus seront publiés dans le second article de cette série.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. R. HARTREE. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1928, **24**, 89, **111**.
V. A. FOCK. — *Zeit. Phys.*, 1940, **61**, 126 ; **62**, 795.
J. C. SLATER. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 210.

(2) L. BRILLOUIN. — *Les champs self-consistents de Hartree et de Fock*, Hermann, Paris, 1934.

(3) R. G. PARR et R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.

(4) C. C. J. ROOTHAAN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.

(5) CO_2 : J. F. MULLIGAN. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 347.
SF_6 : A.B.F. DUNCAN. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **23**, 951.
LiH et BeH^+ : I. FISCHER. — *Ark. Fys.*, 1952, **5**, 349.
H_2O : F. O. ELLISON et H. SHULL. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1420 ; S. MAEDA. — *Buss. Kenk.* — 1954., **70** 101.
C_2H_2 : S. MAEDA. — *J. Chem. Soc. Jap.*, 1954, **75**, 36.
CO : R. SAHNI. — *Trans Far. Soc.*, 1953, **49**, 1246.

(6) Butadiène : PARR et MULLIKEN, *op. cit.*
Allène : R. G. PARR et G. R. TAYLOR. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 497.
Aniline : I. FISCHER. — *Ark. Fys.*, 1952, **5**, 377.
Fulvène : G. BERTHIER. — *J. Chimie Phys.*, 1953, **50**, 344.
Méthylène-cyclopropène : A. JULG. — *J. Chimie Phys.*, 1953, **50**, 652.
Diacétylène : J. SERRE. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 243.
p. Benzoquinodiméthane : I. TANAKA. — *J. Chem. Soc. Jap.*, 1954, **75**, 218.

(7) Voir p. ex. P. GOMBAS. — *Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechaniks*, Ch. III et VIII, Birkhauser, Bâle, 1950.

(8) D. R. HARTREE et W. HARTREE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **A 150**, 9 ; et réf. 4.

(9) J. E. LENNARD-JONES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **A 198**, 1, 14.
G. G. HALL et J. E. LENNARD-JONES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 202**, 155.

(10) V. A. FOCK. — *Op. cit.* ; voir aussi réf. 2 ou 9.

(11) D. R. HARTREE et W. HARTREE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **A 154**, 588.

(12) J. C. SLATER. — *Ph. Rev.*, 1951, **82**, 538.

(13) Cf. réf. 4, page 74.

(14) R. S. MULLIKEN. — J. *Chimie Phys.*, 1949, **46**, 497.

(15) D. R. HARTREE. — *Rep. Prog. Phys.*, 1946, **11**, 113.

(16) Voir p. ex. B. PULLMAN. — *Les Théories électroniques de la Chimie organique*, ch. V et VIII, Masson, Paris, 1952.

(17) Voir p. ex. réf. 7, ch. II, § 8 ; ou réf. 4.

(18) Cf. réf. 3 ; et G. H. SHORTLEY. — *Ph. Rev.*, 1936, **50**, 1071.

SUR LA CINÉTIQUE DE L'HYDRATATION DE L'ACÉTALDÉHYDE

par René GIBERT

(Laboratoire de Physico-Chimie industrielle, Faculté des Sciences
Nancy)

Manuscrit reçu le 11-7-54

Dans une série de mémoires ([1], [2], [3], [4], [5], [6]) Bell et ses collaborateurs ont étudié d'une manière approfondie la cinétique de l'hydratation de l'acétaldéhyde.

Ils ont montré que cette réaction est du premier ordre par rapport à l'acétaldéhyde. On peut donc représenter sa vitesse par la formule :

$$\frac{d}{dt}[CH_3CHO] = k\,[CH_3CHO]$$

où la constante de vitesse k dépend des concentrations des divers catalyseurs qui interviennent dans la réaction.

Les résultats les plus récents ([6]) sont relatifs à la réaction effectuée à 25° en tampon acétique, à une force ionique maintenue à 0,2 par addition de chlorure de sodium.

Malgré la valeur élevée de la vitesse de réaction, une technique particulièrement ingénieuse ([4]) a permis aux auteurs d'obtenir des résultats parfaitement cohérents qu'ils représentent par la formule empirique ([6]) :

$$100\,k = 0{,}73 + 8{,}6.10^4[H^+] + 47.3\,[AcOH] + 15.6\,[AcO^-] \qquad (1)$$

Ils tirent de cette formule les conséquences suivantes :

a) Le terme constant 0,73 traduit une réaction « spontanée » ou catalysée par l'eau ;

b) Le terme 8,6 10^4 $[H^+]$ traduit une catalyse par les ions hydrogènes ;

c) Le terme 47,3 (AcOH) traduit une catalyse par les molécules AcOH ;

d) Le terme 15,6 (AcO^-) traduit une catalyse par les ions acétate.

Ces conclusions sont déduites uniquement de l'équation empirique car le mécanisme proposé par Bell et Higginson ([1]) et discuté par Bell et Darwent ([2]), et qui comporte des réactions trimoléculaires assez peu probables et des composés intermédiaires de formule assez peu vraisemblable, n'a pas été traduit par une équation cinétique.

Bell écrit en effet :

$$RCHO + B + H_2O \leftrightarrows RCH(OH)(O^-H_2) + B \leftrightarrows RCH(OH)_2 + B$$
$$RCHO + B + H_2O \leftrightarrows RCH(OH)O + HB \leftrightarrows RCH(OH)_2 + B$$

Mais ces hypothèses ne sont d'aucune utilité pour la compréhension des phénomènes.

Le présent mémoire a pour but de proposer un mécanisme en accord avec les connaissances chimiques classiques, et de montrer que, dans la limite de précision des expériences, ce mécanisme vérifie la formule (1).

Nous admettons comme hypothèse fondamentale l'existence d'un ion oxonium dérivé de l'aldéhyde. Depuis le premier exemple signalé par Friedel ([7]) et les recherches approfondies de Baeyer et Villiger ([8]), on connaît les propriétés basiques de l'oxygène simplement ou doublement lié. Il est donc raisonnable d'admettre dans les solutions acides d'aldéhyde, la présence d'un ion $CH_3 - CHO^+H$ résultant de l'addition d'un proton sur l'oxygène du carbonyle. On sait aujourd'hui qu'un tel ion peut exister sous les deux formes mésomères :

$$CH_3 - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}} = \overset{+}{O}H \longleftrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{+}{C}}} - OH$$

Il peut se former par l'addition d'un proton sur la molécule d'aldéhyde, suivant l'une des réactions :

$$CH_3CHO + H^+ \rightarrow CH_3CHO^+H$$

ou :

$$CH_3CHO + H_3O^+ \rightarrow CH_3CHO^+H + H_2O$$

Il peut aussi se former, par l'intermédiaire d'un composé chélaté tel que :

$$CH_3CHO\ldots\ldots HOH \text{ ou } CH_3CHO\ldots\ldots H\text{—}OAc$$

qui se dissocie ensuite, la réaction globale s'écrivant :

$$CH_3CHO + H_2O \rightarrow CH_3CHO^+H + HO^-$$
$$CH_3CHO + AcOH \rightarrow CH_3CHO^+H + AcO^-$$

La forme mésomère $CH_3 - \underset{H}{C^+} - OH$ peut réagir sur les ions hydroxyle par le mécanisme :

$$CH_3\text{—}\underset{H}{C^+}\text{—}OH + OH \rightarrow CH_3CH_2(OH)_2$$

et avec les molécules d'eau, par l'intermédiaire d'un complexe stabilisé par l'attraction électrostatique de l'ion sur le dipôle de l'eau, par le mécanisme :

$$CH_3{-}CH^+{-}OH + H_2O \rightarrow CH_3{-}CH(OH)_2 + H^+$$

Cet ion oxonium permet donc d'interpréter l'hydratation de l'aldéhyde par le mécanisme suivant :

$$CH_3CHO + H_2O \underset{k_{-o}}{\overset{k_o}{\leftrightarrows}} CH^3CHO^+H + HO^- \quad (0)$$

$$CH_3CHO + H^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrows}} CH_3CHO^+H \quad (1)$$

$$CH_3CHO + AcOH \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\leftrightarrows}} CH_3CHO^+H + AcO^- \quad (2)$$

$$CH_3CHO^+H + HO^- \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\leftrightarrows}} CH_3CH(OH)_2 \quad (3)$$

$$CH_3CHO^+H + H_2O \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\leftrightarrows}} CH_3CH(OH)_2 + H \quad (4)$$

Au début de la réaction, on peut négliger les réactions inverses de déshydratation. Le mécanisme considéré se traduit alors par les équations cinétiques :

$$\frac{d}{dt}[CH_3CHO^+H] = (k_0[H_2O] + k_1[H^+] + k_2[AcOH])(CH_3CHO) - (k_{-o}[HO^-] + k_{-1} + k_{-2}[AcO^-] + k_3[HO^-] + k_4[H_2O])[CH_3CHO^+H]$$

et :

$$-\frac{d}{dt}[CH_3CHO] \simeq [CH_3CHO^+H]\,(k_3[HO^-] + k_4[H_2O])$$

en négligeant la concentration en ion CH_3CHO^+H devant la concentration en CH_3CHO.

Ce système est linéaire, et peut être intégré élémentairement. Cependant, pour plus de commodité, nous admettrons la validité de l'hypothèse de l'état quasi stationnaire. Quoique discutable en raison de la stabilité de l'ion oxonium, elle a l'avantage de donner une relation plus simple et plus claire que celle que l'on obtiendrait par une intégration rigoureuse.

Admettant donc $\frac{d}{dt}[CH_3CHO^+H] = 0$, nous écrivons :

$$[CH_3CHO^+H] = [CH_3CHO]\frac{k_0[H_2O] + k_1[H^+] + k_2[AcO^-]}{k_{-1} + k_4[H_2O] + (k_{-o} + k_3)[HO^-] + k_{-2}[AcO^-]}$$

d'où :

$$-\frac{d}{dt}(CH_3CHO] \simeq [CH_3CHO]\frac{(k_4[H_2O] + k_3[HO^-]) \times (k_0[H_2O] + k_1(H^+] + k_2[ACOH])}{k_{-1} + k_4[H_2O] + (k_{-o} + k_3)[HO^-] + k_{-2}[AcO^-]}$$

Le mécanisme considéré se traduit donc, conformément à l'expérience, par une équation du premier ordre par rapport à l'acétaldéhyde. La constante de vitesse peut s'écrire :

$$k = \frac{k_0 k_4[H_2O]^2 + k_1 k_3[H^+][OH^-] + k_1 k_4[H_2O][H^+] + k_0 k_3[H_2O][OH^-] + k_2 k_4[H_2O][AcOH] + k_2 k_3[HO^-][AcOH]}{k_{-1} + k_4[H_2O] + (k_{-o} + k_3)[HO^-] + k_2[AcO^-]}$$

Dans les mesures considérées, les solutions sont diluées et la force ionique constante. Les activités de l'eau et des ions peuvent donc être considérées comme constantes, et l'on peut poser :

$$k_0[H_2O] = k'_o = \text{Cte.}$$

$$k_4[H_2O] = k'_4 = \text{Cte.}$$

$$[H^+][HO^-] = K_e = \text{Cte.}$$

$$\frac{[AcO^-][H^+]}{AcOH} = K_a = \text{Cte.}$$

d'où :

$$[AcOH][HO^-] = \frac{K_e}{K_a}[AcO^-]$$

On obtient ainsi :

$$k = \frac{k'_o k_4 + k_1 k_3 K_e + k_1 k'_4[H^+] + k'_o k_3[HO^-] + k_2 k'_4[AcOH] + k_2 k_3 \frac{K_e}{K_a}[AcO^-]}{k_{-1} + k'_4 + (k_{-o} + k_3)[HO^-] + k_{-2}[AcO^-]} \quad (2)$$

La relation théorique ainsi obtenue diffère de l'équation empirique, qui est linéaire, par les termes en $[HO^-]$ et en $[AcO^-]$ qui figurent au dénominateur. Les deux équations deviennent équivalentes si l'on admet que ces termes sont négligeables devant le terme constant :

$$(k_{-o} + k_3)[HO^-] \ll k_{-1} + k'_4$$

$$k_{-2}[AcO^-] \ll k_{-1} + k'_4$$

Les auteurs remarquent « qu'il n'y a pas de contribution d'une catalyse par les ions hydroxyle dans les solutions dont il est question ici, quoique celle-ci devienne appréciable dans les solutions moins acides ».

Donc pour les solutions considérées ici, le terme en [HO-] du numérateur est négligeable, et l'on peut écrire :

$$k = \frac{(k'_o k_4 + k_1 k_3 K_e) + k_1 k'_4[H^+] + k_2 k'_4[AcOH] + k_2 k_3 \frac{K_e}{K_a}[AcO^-]}{(k_{-1} + k'_4)} \quad (3)$$

Si l'on avait négligé la réaction (0) de formation des ions oxonium par l'action des molécules d'eau, on aurait obtenu :

$$k = \frac{k_1 k_3 K_e + k_1 k'_4[H^+] + k_2 k'_4[AcOH] + k_2 k_3 \frac{K_e}{K_a}[AcO^-]}{k_{-1} + k'_4} \quad (4)$$

Ces deux relations ont la même forme analytique que la formule empirique (1). L'une et l'autre donnent donc également une interprétation qualitative des résultats expérimentaux.

L'équation (4) se prête à une vérification quantitative. En effet si elle coïncide avec l'équation empirique, le rapport des coefficients de $[H^+]$ et de

[AcOH] doit être le même pour les deux relations. D'où :

$$\frac{k_1}{k_2} = 1{,}82\ 10^3$$

Il en est de même du rapport du terme constant au coefficient de $[AcO^-]$ d'où :

$$\frac{k_1}{k_2} K_a = 4{,}70.10^{-2}$$

Il résulte de ces deux relations :

$$K_a = 2{,}6.10^{-5}$$

Les auteurs admettent :

$$[H^+] = 3{,}6.10^{-5}$$

dans le tampon $\dfrac{[AcO^-]}{[AcOH]} = 1$. Ils admettent donc $K_a = 3{,}6\ 10^{-5}$.

C'est aussi la valeur que l'on peut calculer en prenant $pK = 4{,}76$ pour l'acide acétique dilué, et en évaluant le coefficient d'activité des ions par la formule empirique de Guggenheim et Schindler [9]. On peut donc penser qu'elle est approximative.

D'autre part, la valeur $2{,}6\ 10^{-5}$ n'est déduite des expériences qu'à la suite de calculs qui exagèrent les erreurs de mesures particulièrement délicates. L'écart observé n'est donc pas significatif et l'on peut considérer la concordance comme bonne.

Dans le cas de solutions moins acides, où les auteurs ont observé un effet de la concentration en ions hydroxyle, il ne serait plus possible de négliger la réaction (0), et il faudrait comparer la formule empirique avec l'équation générale (2) ou l'équation (3).

On peut donc conclure que les résultats de Bell et Rand [6] sont en accord avec le mécanisme que nous proposons.

En outre, il est bon de remarquer que, contrairement aux conclusions de ces auteurs, l'interprétation de leurs résultats ne nécessite pas l'hypothèse d'une décomposition spontanée ou d'une catalyse par l'eau, ni d'une catalyse par l'ion acétate. Les termes de la formule empirique qui suggèrent de tels effets apparaissent, dans l'équation (2), comme la conséquence de réactions d'équilibre. Des conclusions relatives à l'activité catalytique d'un ion ou d'une molécule, uniquement basées sur l'inspection d'une formule cinétique empirique, apparaissent fréquemment dans la littérature. En ce qui nous concerne, nous considérons que de telles conclusions ne peuvent être basées en toute sécurité que sur la comparaison avec l'expérience d'une équation cinétique déduite d'un mécanisme raisonnable par des calculs rigoureux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Bell et Higginson. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1949, **197**, 141.

(2) Bell et Darwent. — *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 34.

(3) Bell et Clunie. — *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 439.

(4) Bell et Clunie. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1952, **212**, 16.

(5) Bell et Clunie. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1952, **212**, 33.

(6) Bell et Rand. — *Bull. Soc. Chim.* Congrès de l'hydroxycarbonylation, Paris, 1954.

(7) Friedel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1875, **24**, 166, 241.

(8) Baeyer et Villiger. — *Ber.*, 1901, **34**, 2679, 3615 ; 1902, **35**, 1201

(9) Guggenheim et Schindler. — *J. Phys. Chem.*, 1934, **38**, 543.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA STABILITÉ DES COMPLEXES BROMO-ARGENTIQUES

par J. POURADIER, Mlle A. M. VENET et H. CHATEAU

Communication n° 1672 V des Laboratoires de la Société KODAK-PATHÉ (Vincennes)

Manuscrit reçu le 1-6-54

SOMMAIRE

Il est montré que la solubilité des sels d'argent dans les solutions de bromures alcalins est due à la formation des deux complexes Br_3Ag^- (2) et Br_5Ag^- (4). En fonction de la température, entre 20 et 70°, les constantes de dissociation de ces deux complexes sont calculables par les équations :

$$\log K_{3-1} = \frac{-2\,767}{T} + 0{,}424$$

$$\log K_{5-1} = \frac{-4\,450}{T} + 5{,}830$$

où T est la température absolue.

Le potentiel normal de l'électrode d'argent et le produit de solubilité du bromure d'argent ont été déterminés dans le même intervalle de température. Les équations représentant leurs variations sont données.

INTRODUCTION

Nous avons montré dans un mémoire précédent (1) que la solubilité du bromure d'argent dans les solutions de bromures alcalins est due à la formation des deux complexes Br_3Ag^- (2) et Br_5Ag^- (4). Les constantes de dissociation ont été déterminées à 24°.

En raison du rôle joué par ces complexes dans la préparation des émulsions photographiques, nous avons étendu ces mesures aux températures comprises entre 20 et 70°. La technique opératoire employée est la même que celle précédemment décrite.

Cette étude nécessite de connaître pour chaque température, les valeurs des constantes introduites dans les calculs. Ce sont :

— le potentiel normal de l'électrode d'argent ;
— le potentiel de l'électrode au calomel ;
— les coefficients d'activité des ions ;
— le produit de solubilité du bromure d'argent.

Remarques.

Dans ce travail, on a exprimé :

a) les concentrations en molalité, c'est-à-dire en nombre de molécules de soluté par kilogramme d'eau

b) les potentiels en volts internationaux.

POTENTIEL NORMAL DE L'ÉLECTRODE D'ARGENT

D'après les *International Critical Tables* (2) le potentiel normal de l'électrode d'argent est de 0,7995 V à 25°. LINGANE et LARSON (3) ont déterminé le coefficient de température de ce potentiel entre 19 et 32°.

A partir des valeurs de la force électromotrice de la pile :

$$H_2 \mid AcH_{(m)},\ Ac\ Na \mid AcH_{(m)},\ Ac\ Na_{(m-mx)},\ Ac\ Ag_{(mx)} \mid Ag$$

(Ac représentant l'ion acétique) OWEN et BRINKLEY (4) ont calculé le potentiel normal de l'électrode d'argent entre 5 et 45° et ont établi une formule empirique reliant ce potentiel à la température :

$$E^{o}_{Ag} = 0{,}7991 - 9{,}88 \times 10^{-4}\,(t - 25) - 7 \times 10^{-7}\,(t - 25)^2 \quad (1)$$

Le calcul fait intervenir la constante de dissociation de l'acide acétique qui avait été déterminée précédemment par HARNED et EHLERS (5).

Les auteurs ont comparé leurs résultats avec ceux déduits du potentiel normal de l'électrode au chlorure d'argent publiés par HARNED et EHLERS (6) et du produit de solubilité du chlorure d'argent mesuré par OWEN (7). Les écarts sont de quelques dizièmes de millivolt.

Les données de HARNED et EHLERS ont été calculées en 1933 avec les valeurs de la constante des gaz parfaits et du faraday généralement admises à cette époque. Des mesures ultérieures très précises ont montré que les valeurs de ces constantes devaient

être modifiées et par suite les valeurs de HARNED et EHLERS sont entachées d'une légère erreur.

OWEN et BRINKLEY ayant utilisé ces données, nous avons été conduits à recalculer le potentiel normal de l'électrode d'argent :

Si l'on désigne par :

E_o^{Ag} le potentiel normal de l'électrode d'argent,

$E_o^{Cl\,Ag}$ le potentiel normal de l'électrode de chlorure d'argent

$K_{Cl\,Ag}$ le produit de solubilité du chlorure d'argent,

on a :

$$E_o^{Ag} = E_o^{Cl\,Ag} - \frac{RT}{F} \operatorname{Ln} K_{Cl\,Ag} \qquad (2)$$

Le potentiel normal du chlorure d'argent a été déterminé entre 0 et 60° par SWINEHART [8] qui a repris les résultats expérimentaux de HARNED et EHLERS [6] et introduit la nouvelle valeur du rapport $\frac{R}{F}$.

En volts internationaux, on a, d'après cet auteur :

$$E_{o,t}^{Cl\,Ag} = 0{,}22247 - 6{,}4450.10^{-4}\,(t\text{-}25) - 3{,}276.10^{-6}\,(t\text{-}25)^2 + 8{,}99\,10^{-9}\,(t\text{-}25)^3 \qquad (3)$$

Le produit $\frac{RT}{F} \operatorname{Ln} K_{Cl\,Ag}$ a été mesuré à plusieurs températures par OWEN [7]. Les valeurs ainsi obtenues sont rigoureuses car elles dérivent directement de mesures de forces électromotrices et ne font intervenir aucune constante arbitraire.

En fonction de la température, on a, entre 5 et 45° :

$$\frac{RT}{F} \operatorname{Ln} K_{Cl\,Ag} = -0{,}5768 + 3{,}45\,10^{-4}\,(t\text{-}25) - 2{,}5\,10^{-6}\,(t\text{-}25)^2 \qquad (4)$$

Ayant besoin de connaître le potentiel normal de l'électrode d'argent jusqu'à 70°, on a recherché si cette équation peut être extrapolée. Dans ce but, on a porté sur la figure 1 la courbe représentative jusqu'à 100° des variations de log $K_{Cl\,Ag}$ déduites de l'équation 4, et les valeurs de log $K_{Cl\,Ag}$ calculées d'après les solubilités du chlorure d'argent déterminées par divers expérimentateurs [9-12].

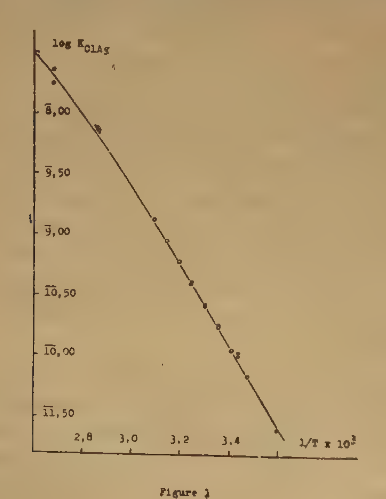


Figure 1

Les valeurs trouvées dans la littérature sont parfois très divergentes, certaines techniques utilisées donnant systématiquement des résultats par excès. Nous n'avons conservé pour cette comparaison que les valeurs obtenues par potentiométrie et conductimétrie, ces deux techniques étant certainement les plus précises. Les écarts entre la courbe et les points expérimentaux sont suffisamment faibles pour que l'on puisse considérer l'équation (4) comme vérifiée dans tout l'intervalle de température étudié.

La combinaison des équations (2), (3) et (4) permet d'établir la loi de variation du E_o de l'argent en fonction de la température.

$$E_{o,t}^{Ag} = 0{,}79927 - 9{,}895\,10^{-4}\,(t\text{-}25) - 7{,}76\,10^{-7}\,(t\text{-}25)^2 + 8{,}99\,10^{-9}\,(t\text{-}25)^3 \qquad (5)$$

La précision sur le E_o ainsi calculé dépend des erreurs afférentes à la détermination du potentiel normal du chlorure d'argent et du produit $\frac{RT}{F} \operatorname{Ln} K_{ClAg}$.

En tenant compte de ces erreurs, on peut estimer que les valeurs $E_{o,t}^{Ag}$ sont connues à 0,2 mV près.

POTENTIEL DE L'ÉLECTRODE AU CALOMEL

L'électrode de référence utilisée fut une électrode normale en chlorure de potassium à 22° soit 1,03 molal à toutes températures.

Le potentiel d'une électrode au calomel peut être calculé [13] en tenant compte du potentiel normal de l'électrode au calomel déterminée précédemment [14], de la concentration du chlorure de potassium et de son coefficient d'activité [15, 16]. On obtient entre 5 et 70° :

$$E_t^{Cl_2\,Hg_2} = 0{,}2801 - 2{,}67\,10^{-4}\,(t\text{-}25) - 2{,}30\,10^{-6}\,(t\text{-}25)^2 - 6{,}3\,10^{-9}\,(t\text{-}25)^3$$

COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ DES IONS

Les coefficients d'activité des solutions de bromure de potassium ont été déterminés à 25° entre 0,05 et 5 molal par HARNED [17] et ROBINSON et STOKES [18]. L'accord entre ces deux séries de résultats est très bon et les écarts n'excèdent jamais 0,3 %.

Les valeurs de ces coefficients ont été calculées entre 60 et 100° à partir des résultats de Johnson et Smith ([19]).

Le coefficient d'activité d'un ion variant peu avec la température, nous avons pu interpoler les coefficients d'activité des ions bromure pour les températures intermédiaires (fig. 2).

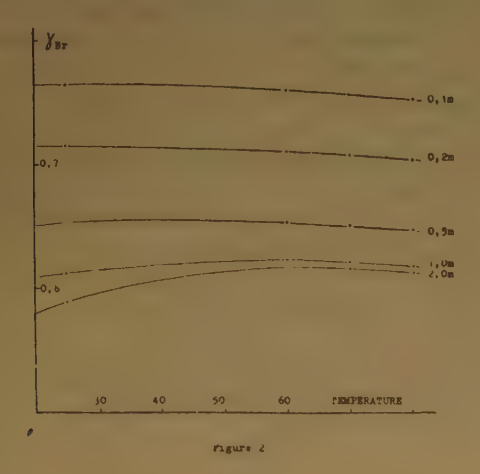


Figure 2

Le coefficient d'activité des ions complexes est inconnu et, à notre connaissance, il n'y a aucun moyen de le calculer avec précision. L'assimilation de l'activité à la concentration entraînerait des erreurs trop importantes pour que cette approximation soit retenue. D'autre part, dans notre travail, il était impossible de fixer la force ionique par un grand excès d'un sel neutre car certaines mesures ont porté sur des solutions presque saturées en bromure de potassium.

Dans ces conditions, pour interpréter les résultats, nous avons admis que, dans le domaine de concentration où il est prépondérant, chaque complexe a un coefficient d'activité proportionnel à celui des ions bromure.

PRODUIT DE SOLUBILITÉ DU BROMURE D'ARGENT

Le produit de solubilité du bromure d'argent est lié aux potentiels normaux des électrodes d'argent et de bromure d'argent par une équation analogue à l'équation (2). Le E_0 de l'électrode d'argent a été déterminé ci-dessus entre 5 et 70°. L'électrode de bromure d'argent a été étudiée par Harned, Keston et Donelson ([20]) entre 0 et 60°. Nous avons repris leurs résultats expérimentaux en introduisant les nouvelles valeurs de R et F. Les potentiels normaux ainsi calculés diffèrent seulement de trois centièmes de millivolt de ceux indiqués par les auteurs.

$$E_{o.t}^{BrAg} = 0{,}07101 - 4{,}887 \times 10^{-4}\,(t\text{-}25) - 2{,}973 \times 10^{-6}\,(t\text{-}25)^2 \quad (7)$$

En combinant les équations (5) et (7), on a :

$$\text{Ln } K_{BrAg} = \frac{F}{RT}\Big[-\,0{,}72826 + 5{,}008\ 10^{-4}\,(t\text{-}25) - 2{,}197\ 10^{-6}\,(t\text{-}25)^2 - 8{,}99\ 10^{-9}\,(t\text{-}25)^3\Big] \quad (8)$$

d'où l'on tire les valeurs des produits de solubilité qui sont reportés dans le tableau ([24]).

$t°$	log K_{BrAg}
20°	$\overline{13},432$
25°	$\overline{13},686$
30°	$\overline{13},929$
40°	$\overline{12},388$
50°	$\overline{12},810$
60°	$\overline{11},198$

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

On ajoute progressivement une solution titrée de nitrate d'argent à des solutions de bromure de potassium de concentrations initiales variant suivant les essais entre 0,03 et 4,7 molal. Ces essais furent effectués en thermostat et les variations de température au cours d'une mesure n'excédaient jamais 0,2°.

L'addition d'argent est suivie potentiométriquement à l'aide d'une électrode d'argent et d'une électrode de sulfure d'argent dont on détermine le potentiel par rapport à une électrode de référence au calomel. L'emploi simultané de deux types d'électrodes permet de déceler les contaminations accidentelles d'une électrode.

L'électrode au calomel est reliée à la solution de bromure de potassium par un pont de nitrate de potassium 3,1 molal.

Lorsque la solution est saturée en complexes et que du bromure d'argent commence à précipiter il est possible d'utiliser l'électrode de bromure d'argent. On a vérifié à la fin de chaque essai que cette électrode plongée dans la solution prend le même potentiel que les deux autres.

Un exemple de courbe de titrage est représenté sur la figure 3.

Le potentiel croît d'abord rapidement avec les additions de nitrate d'argent puis beaucoup plus lentement dès que le bromure d'argent commence à précipiter.

La chaîne de mesure est constituée par les éléments suivants :

$$Hg \mid Cl_2Hg_2 \mid ClK_{(1,03\,m)} \mid NO_3K_{(3,1\,m)} \mid BrK_{(x)} \mid Ag$$

Cette chaîne comprenant deux jonctions liquides, il est nécessaire de corriger les potentiels mesurés. Les différences de potentiel introduites par ces jonctions peuvent être calculées, par exemple, en appliquant la formule de HENDERSON [21].

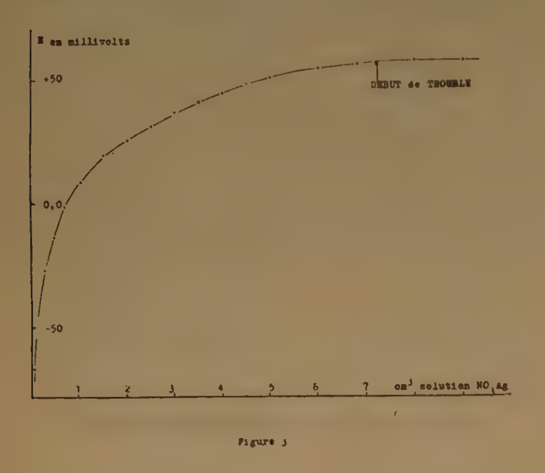


Figure 3

D'autre part, lorsque la quantité d'argent ajouté est suffisante pour provoquer un début de précipitation de BrAg, on peut calculer le potentiel vrai de l'électrode de bromure d'argent et par comparaison avec le potentiel mesuré, en déduire les différences de potentiel de jonction.

Ces différences de potentiel sont toujours petites (inférieures à 5 mV) et l'accord entre les valeurs obtenues par les deux méthodes ci-dessus est généralement très bon. En raison de certaines incertitudes dans les calculs, en particulier sur l'influence des complexes, nous avons considéré comme exactes les valeurs déterminées expérimentalement.

Dans la suite de ce travail lors de l'application des formules les valeurs des potentiels E sont corrigées pour tenir compte des jonctions liquides.

INTERPRÉTATION DES COURBES EXPÉRIMENTALES

Considérons une courbe potentiométrique quelconque et supposons que, pour les premiers centimètres cubes de nitrate d'argent versés, il ne se forme qu'un seul complexe de formule $Br_m\,Ag_n^{(m-n)(-)}$ ou que, tout au moins, ce complexe soit nettement prépondérant.

La loi d'action des masses appliquée à l'ion complexe en équilibre avec les ions Br^- et Ag^+ s'écrit :

$$\frac{\left[\gamma_{Br}\,(Br^-)\right]^m \left[Ag^+\right]^n}{\gamma_c\,(Br_m\,Ag_n)} = K_{mn} \qquad (9)$$

où (Br^-), $(Br_m\,Ag_n)$, $[Ag^+]$ représentent respectivement les concentrations des ions Br^- libres, des ions complexes et l'activité des ions argent ; γ_{Br} et γ_c sont les coefficients d'activité des ions bromure et des ions complexes.

Quelle que soit la concentration initiale en bromure, la valeur du potentiel de l'électrode d'argent prouve qu'au début des courbes la totalité de l'argent ajouté est pratiquement complexé et par suite en représentant par (NO_3Ag) la concentration en nitrate d'argent introduit, on a :

$$(Br_m\,Ag_n) = \frac{(NO_3\,Ag)}{n} \qquad (10)$$

L'activité des ions argent $[Ag^+]$ est liée au potentiel E de l'électrode d'argent plongeant dans la solution par l'équation :

$$E = E_o^{Ag} + \frac{RT}{F}\,Ln\,[Ag^+] \qquad (11)$$

En combinant les équations (9), (10) et (11) et en prenant les logarithmes décimaux on obtient :

$$\begin{aligned} &m \log (Br^-) + m \log \gamma_{Br} + \frac{nF}{RT}\,k\,(E_o^{Ag} - E) \\ &- \log (NO_3\,Ag) + \log n - \log \gamma_c - \log K_{mn} = 0 \end{aligned} \qquad (12)$$

k est le facteur introduit pour passer des logarithmes népériens aux logarithmes décimaux.

Détermination de n.

L'équation (12) n'est pas directement utilisable car elle contient trop d'inconnues et en particulier, ne connaissant pas le rapport m/n il est impossible de calculer rigoureusement la concentration des ions bromure libres correspondant à un apport donné d'argent.

On peut simplifier en n'envisageant pour chaque essai que les résultats relatifs aux faibles additions de nitrate d'argent. Dans ces conditions la concentration des ions bromure libres est voisine de la concentration initiale en bromure et en première approximation on peut identifier ces deux valeurs. L'erreur introduite est d'autant plus petite que l'on considère des apports d'argent plus faibles. D'autre part, dans un intervalle suffisamment étroit de rajout d'argent les coefficients γ_{Br} et γ_c qui dépendent principalement de la force ionique peuvent être considérés comme constants puisque la force ionique ne varie pratiquement pas.

En conséquence, au début des titrages potentiométriques l'équation (12) se simplifie et peut s'écrire :

$$\log (NO_3\,Ag) + \frac{nF}{RT}\,k\,E = A \qquad (13)$$

ou A est une constante égale à :

$$m \log (Br^-) + m \log \gamma_{Br} + \frac{nFk}{RT}\,E_o^{Ag} + \log n - \log \gamma_c - \log K_{mn}$$

Dans les limites de validité de l'équation (13) $\log (NO_3Ag)$ doit être une fonction linéaire de $\frac{kF}{RT}$ E et le coefficient angulaire de la droite est — n.

Dans les conditions précisées ci-dessus l'équation (13) est encore valable s'il se forme plusieurs complexes ayant tous le même indice n et des indices m différents .

A l'exception de quelques titrages portant sur les solutions les plus diluées que nous ayons étudiées, la transformation des courbes de titrage pour avoir $\frac{kF}{RT}$ E en ordonnées et log $(NO_3\,Ag)$ en abscisses conduit toujours à des droites. A titre d'exemples les courbes correspondant à 50° ont été portées sur la figure 4.

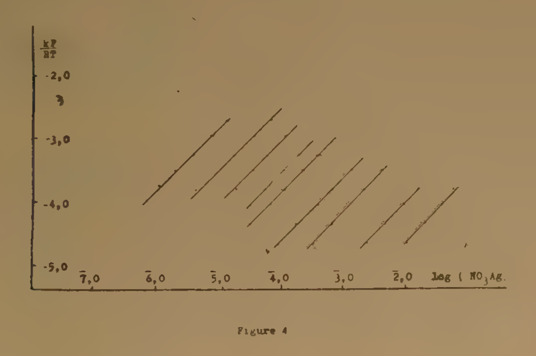


Figure 4

Les coefficients angulaires de ces droites sont tous compris entre 0,95 et 1,05. Autrement dit, quelles que soient la concentration en bromure de potassium et la température (entre 20 et 70°) l'indice de l'argent dans les complexes bromoargentiques est 1.

Les anomalies observées avec les solutions les plus diluées en bromure de potassium sont probablement dues à une légère dissolution de l'argent de l'électrode (ou de la couche d'oxyde qui la recouvre éventuellement) car à ces concentrations la solubilité de l'argent n'est pas négligeable devant la quantité totale de complexe susceptible de se former.

Détermination de m.

A une valeur donnée de l'activité des ions argent libres, et par conséquent du potentiel de l'électrode d'argent, correspond pour chaque expérience une certaine quantité de nitrate d'argent ajouté. Si l'on considère uniquement les mesures relatives à un potentiel donné, la relation entre la concentration des ions bromure et la quantité de nitrate d'argent ajouté devient :

$$m \log (Br^-) + m \log \gamma_{Br} - \log (NO_3Ag) - \log \gamma_c = B \qquad (14)$$

où B est une constante égale à :

$$\log K_{mn} - \log n - \frac{nFk}{RT}\,(E_o^{Ag} - E)$$

ce qui montre que, s'il n'y a qu'un seul complexe en solution, ou si l'un d'eux est nettement prépondérant la somme $\log (NO_3\,Ag) + \log \gamma_c$ doit être une fonction linéaire du logarithme de l'activité des ions Br^- et le coefficient angulaire de la droite est m.

Mais on ne connaît pas γ_c. Suivant la remarque faite ci-dessus on a admis en pre[illegible] approximation que le coefficient d'activité des [illegible] complexes est dans un domaine étroit de concentrations, proportionnel à celui des ions bromure. On a donc porté le terme $\log (NO_3Ag) + \log \gamma_{Br}$ en fonction de $\log [Br^-]$.

L'allure des courbes ainsi obtenues dépend du domaine de concentrations en bromure de potassium couvert.

a) si le potentiel de référence choisi est tel que toutes les valeurs reportées sur la courbe correspondent à des concentrations en bromure de potassium inférieures à une certaine valeur limite, les courbes sont des droites dont le coefficient angulaire est égal ou légèrement supérieur à 3 ;

b) si le potentiel de référence est légèrement plus négatif, les concentrations en bromure envisagées sont à cheval sur la valeur limite et les courbes présentent une région linéaire de coefficient angulaire voisin de 3.

c) les courbes qui correspondent aux potentiels les plus bas que nous ayons mesurés, c'est-à-dire aux concentrations les plus fortes en bromure de potassium n'ont aucune partie rectiligne.

A titre d'exemples on a, comme dans le paragraphe précédent, reporté les résultats obtenus à 50° (fig. 5). Il est à noter que la concentration en bromure de potassium correspondant à la fin de la région rectiligne dépend de la température et est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

D'après l'ensemble de ces résultats, à toutes les températures étudiées, le complexe prépondérant

dans les solutions diluées de bromure de potassium a pour formule Br_3Ag^- (2).

Au-dessus de la valeur limite, dont il a été question précédemment, la dérivée des courbes est toujours supérieure à 3 et croît avec la concentration en bromure. On est donc conduit à supposer qu'il se forme dans les solutions concentrées un second complexe plus riche en brome que Br_3Ag^- (2).

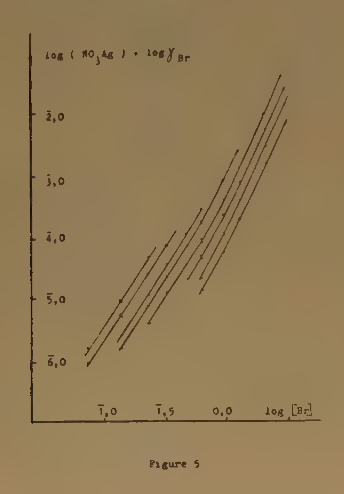


Figure 5

Si, aux fortes concentrations en bromure, les courbes présentaient une région rectiligne, il serait possible de déterminer directement la formule du complexe supérieur. En fait, il n'existe pas de domaine de concentrations ou le second complexe l'emporte suffisamment pour que l'on puisse négliger le premier.

La formule du complexe inférieur étant connue, on peut déterminer la constante de dissociation d'après les résultats obtenus avec les solutions diluées. Il est alors possible pour chaque concentration en bromure et pour chaque activité des ions argent de calculer la quantité d'argent combiné à l'état de Br_3Ag^- (2). En défalquant cette valeur de la quantité totale ajoutée, on détermine l'argent restant pour le complexe supérieur.

S'il ne se forme réellement que deux complexes, la méthode décrite ci-dessus appliquée à l'argent restant doit conduire à des droites et les coefficients angulaires doivent être des nombres entiers puisqu'ils sont égaux à l'indice m.

L'expérience vérifie assez bien ces conclusions théoriques et à toutes les températures et pour tous les potentiels considérés les points représentatifs de l'équation :

$$\log (NO_3Ag) + \log \gamma_{Br} = \varphi (\log [Br^-])$$

définissent aux erreurs expérimentales près, des droites de coefficients angulaires voisins de 5. Les courbes obtenues à 50° sont reportées sur la figure 6.

En raison de l'incertitude sur les coefficients d'activité des ions complexes, les corrections faites pour tenir compte de Br_3Ag^- (2) ne sont qu'approchées et la concentration du complexe Br_5Ag^- (4) n'est pas connue avec précision. C'est ce qui explique que les courbes obtenues ne soient pas rigoureusement des droites de pente 5.

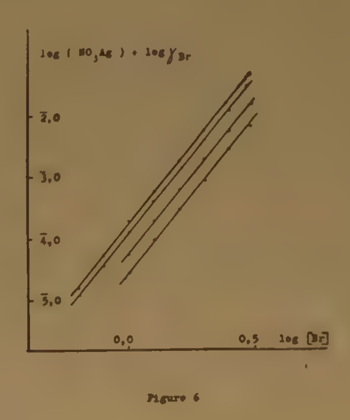


Figure 6

Il apparaît donc que le complexe Br_5Ag^- (4) dont l'existence à 24° avait déjà été prouvée (1) se forme également aux températures plus élevées. Il n'existe probablement pas d'autres complexes en quantité appréciable, car leur présence eut empêché d'obtenir des droites lors de la détermination de la formule du complexe supérieur.

Cependant, à 60 et surtout à 70°, les points correspondant aux concentrations inférieures à 0,2 m sont toujours situés au-dessus des droites de pente 3 définies par les points obtenus aux concentrations

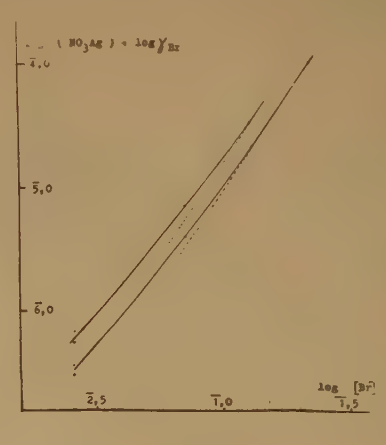


Figure 7

plus élevées (fig. 7). Ces écarts semblent indiquer l'existence dans les solutions très diluées d'un composé bromo-argentique moins riche en brome que Br_3Ag^- [3]. La concentration de ce composé est toujours très petite, et en raison des incertitudes sur les coefficients d'activité, il n'a pas été possible d'en préciser la constitution. On peut supposer qu'il s'agit du complexe Br_2Ag^- ou, plus probablement, suivant la suggestion faite par M. ABRIBAT [22] de molécules de BrAg dissoutes, mais non dissociées.

DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION

L'hypothèse simplificatrice faite sur les coefficients d'activité des complexes n'est justifiée que si l'on considère un intervalle étroit de concentration en bromure de potassium. Dans un tel domaine, connaissant les formules des deux complexes, on peut déterminer, par approximations successives, les valeurs des deux constantes de dissociation.

Celles-ci ont été calculées en admettant que le facteur de proportionnalité entre le coefficient d'activité γ_c du complexe et le coefficient d'activité des ions bromure est égal à 1.

Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau à double entrée II en regard des potentiels de référence qui ont servi à les déterminer. Les potentiels de référence sont exprimés par rapport à l'électrode au calomel à la même température.

A cause des erreurs expérimentales, on ne peut généralement calculer que la constante de dissociation du complexe prépondérant dans l'intervalle considéré, cependant dans certains cas, les constantes des deux complexes ont pu être déterminées simultanément.

Pour une température donnée, les valeurs sont assez bien groupées et en conséquence, on peut adopter les moyennes comme constantes de dissociation vraies des complexes. Celles-ci sont reportées en fonction de la température dans le tableau III.

Potentiel en mV.	20°		30°		40°		50°		60°		70°	
	K_{3-1} $\times 10^{10}$	K_{5-1} $\times 10^{10}$	K_{3-1} $\times 10^{9}$	K_{5-1} $\times 10^{9}$	K_{3-1} $\times 10^{9}$	K_{5-1} $\times 10^{9}$	K_{3-1} $\times 10^{9}$	K_{5-1} $\times 10^{8}$	K_{3-1} $\times 10^{8}$	K_{5-1} $\times 10^{8}$	K_{3-1} $\times 10^{8}$	K_{5-1} $\times 10^{8}$
— 170	9,24		1,80									
— 175					3,87		7,40		1,09		1,94	
— 190	9,44		2,05		3,99		7,48		1,16		1,96	
— 210	9,47		1,98		4,03		8,00		1,25		2,20	
— 225	9,62	4,29									2,19	
— 245		4,31					7,60				2,10	6,53
— 260		4,21	1,92	1,36	3,86	4,29	7,52	1,04	1,27	3,63	2,15	6,27
— 280		4,33		1,37		4,23	7,83	1,06		3,23		6,61
— 300		4,38				4,20		1,06		3,52		6,49

TABLEAU II

Température	20°	30°	40°	50°	60°	70°
K_{3-1}	9,44 10^{-10}	1,93 10^{-9}	3,94 10^{-9}	7,62 10^{-9}	1,19 10^{-8}	2,08 10^{-8}
K_{5-1}	4,31 10^{-10}	1,36 10^{-9}	4,24 10^{-9}	1,05 10^{-8}	3,46 10^{-8}	6,47 10^{-8}

TABLEAU III

CHALEUR DE DISSOCIATION DES IONS COMPLEXES

A pression constante, la chaleur de dissociation Q d'un ion complexe en ions élémentaires est reliée à la constante de dissociation K par l'équation :

$$\frac{d\mathrm{Ln}K}{dT} = \frac{-Q}{RT^2} \qquad (15)$$

L'équation (15) peut s'écrire :

$$Q = \frac{R\ (d\mathrm{Ln}K)}{d(1/T)} \qquad (16)$$

En passant aux logarithmes décimaux et sachant que R = 1,986 calories, l'équation (16) devient :

$$Q = 4{,}572\ \frac{d\ \log\ K}{d(1/T)} \qquad (17)$$

Il suffit donc de tracer la courbe de variation de log K en fonction de 1/T pour déduire de la dérivée à la courbe en chaque point, la valeur de la chaleur de dissociation Q à cette température. En fait, dans le domaine de température étudié (20 à 70° C), les courbes correspondant aux deux complexes $Br_3\,Ag^{-}$ (2) et $Br_5\,Ag^{-}$ (4) sont pratiquement des droites (fig. 8), c'est-à-dire que les chaleurs de dissociation de ces deux complexes sont indépendantes de la température.

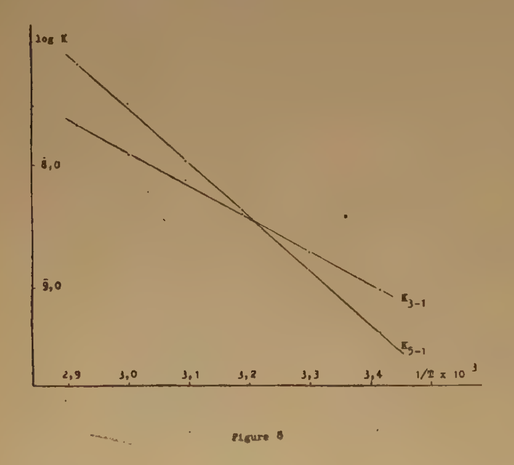


Figure 8

On obtient :

$$Q_{3-1} = -\ 12.600 \text{ calories}$$
$$Q_{5-1} = -\ 20.400 \text{ calories}$$

Comme la convention de signe adoptée en (15) implique que Q soit négatif pour une réaction de dissociation endothermique, les résultats obtenus montrent que la formation des deux ions complexes à partir des ions constitutifs en solution est exothermique.

SOLUBILITÉ DES SELS D'ARGENT DANS LES SOLUTIONS DE BROMURE DE POTASSIUM

L'addition de nitrate d'argent à une solution de bromure alcalin conduit à la formation des deux complexes tant que le produit de l'activité des ions argent par celle des ions bromure est inférieure au produit de solubilité du bromure d'argent. Lorsque cette valeur est atteinte, le bromure d'argent commence à précipiter.

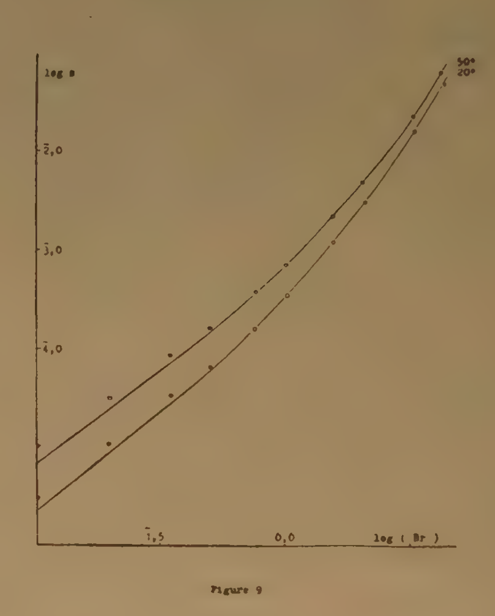


Figure 9

Connaissant les constantes de dissociation des deux complexes et le produit de solubilité du bromure d'argent, on peut déterminer théoriquement la solubilité maximum de l'argent dans une solution de bromure alcalin. Si on désigne par *s* la solubilité, on a :

$$s = (C_{3-1}) + (C_{5-1})$$
$$= K_{Br\,Ag}\,[Br^-]^2 \left(\frac{1}{K_{3-1}} + \frac{[Br^-]^2}{K_{5-1}}\right)\frac{1}{\gamma_{Br}} \qquad (18)$$

Les solubilités ainsi calculées ont été reportées pour différentes températures sur les figures 9 à 12 en fonction de la concentration de la solution de bromure de potassium. On a également reporté sur ces figures les valeurs des solubilités mesurées au cours de cette étude (points sur les figures 9 à 11) ou déterminées par VOUK, KRATOHVIL et TEZAK (23) (fig. 12). Dans ce dernier cas, les résultats étant exprimés en normalité, il a été nécessaire de les calculer en molalite.

Quelle que soit la température, lorsque la concentration en bromure de potassium est comprise entre 0,3 m et 4,7 m, l'accord entre les solubilités mesurées et calculées est satisfaisant. Les écarts qui sont généralement inférieurs à 4 % proviennent probablement des approximations faites sur les coefficients d'activité des complexes. La concordance entre les valeurs expérimentales et calculées est une confirmation du rôle joué par les complexes Br_3Ag^- (2) et Br_5Ag^- (4) dans la dissolution des sels d'argent dans les solutions d'un bromure alcalin.

Au-dessous de 0,3 m, les écarts peuvent atteindre 15 %. Il est impossible pour l'instant de préciser si ces divergences résultent uniquement des incertitudes sur les coefficients d'activité ou si elles sont dues à la présence du composé bromoargentique moins riche en brome que Br_3Ag^- (2) dont on a signalé ci-dessus la présence possible.

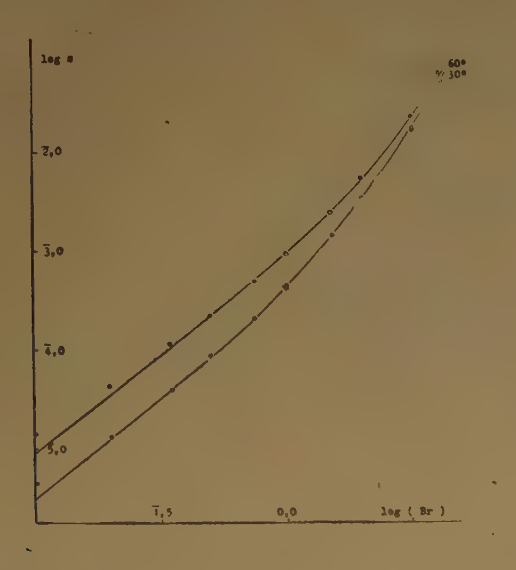


Figure 10

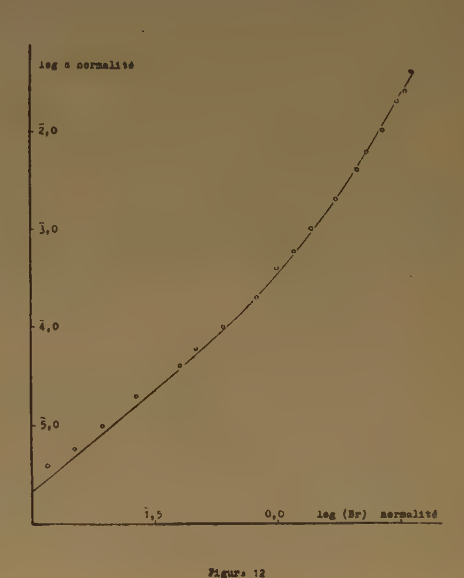


Figure 12

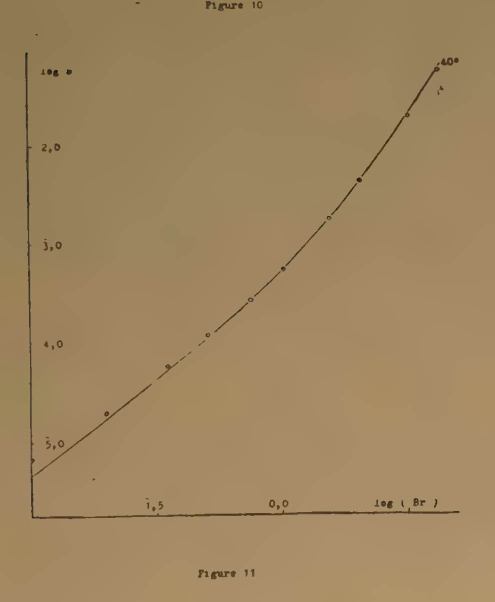


Figure 11

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Les deux complexes Br_3Ag^- (2) et Br_5Ag^- (4) dont l'existence avait été montrée précédemment à 24° se forment également aux températures plus élevées. Dans l'intervalle de concentrations et de températures étudié, il ne peut se former, en quantité appréciable, de complexes contenant plus de cinq atomes de brome, car, même aux plus fortes concentrations en bromure de potassium étudiées, la valeur trouvée pour le coefficient *m* est toujours très voisine de 5.

L'étude des solutions diluées de bromure de potassium a montré qu'il existe probablement en solution un composé bromoargentique moins riche en brome que Br_3Ag^- (2). La concentration de ce composé est toujours très petite par rapport à celles des deux complexes principaux.

Les constantes de dissociation obtenues précédemment à 24° diffèrent de celles que l'on peut calculer par interpolation de nos nouveaux résultats. Cet écart provient en particulier des valeurs du potentiel normal de l'électrode d'argent et du potentiel de l'électrode au calomel adoptées dans la première étude. Celle-ci ayant pour but principal de préciser les formules des complexes bromoargentiques, nous n'avions pas étudié de façon

rigoureuse les potentiels d'électrode et avions utilisé des valeurs trouvées dans des traités de physique générale.

La stabilité du complexe $Br_5 Ag^-$ (4) varie beaucoup plus rapidement avec la température que celle du complexe $Br_3 Ag^-$ (2). Par suite, pour une concentration donnée en bromure de potassium, l'importance relative des deux complexes dépend de la température.

Bien que la stabilité des deux complexes diminue avec la température, la solubilité du bromure d'argent dans une solution de bromure de potassium croît lorsque la température augmente. Cette augmentation de la solubilité est due à la variation importante du produit de solubilité du BrAg en fonction de la température.

Les influences des variations du produit de solubilité de BrAg et de la constante de dissociation de $Br_5 Ag^-$ (4) se compensent presque complètement et dans le domaine de concentrations en BrK, où ce complexe est prépondérant, la solubilité des sels d'argent varie peu avec la température. Au contraire, lorsque $Br_3 Ag^-$ (2) est le complexe principal, la solubilité dépend considérablement de la température.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Chateau et J. Pouradier. — *Sc. et Ind. Phot.* [2], (1952), **23**, p. 225.
(2) *International Critical Tables* (1933), p. 269.
(3) J. J. Lingane et W. D. Larson. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1937), **59**, p. 2271.
(4) B. B. Owen et S. R. Brinkley. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1938), **60**, p. 2233.
(5) H. S. Harned et R. W. Ehlers. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1933), **55**, p. 652.
(6) H. S. Harned et R. W. Ehlers. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1933), **55**, p. 2179.
(7) B. B. Owen. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1938), **60**, p. 2229.
(8) D. F. Swinehart. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1952), **74**, p. 1100.
(9) F. L. Hahn et R. Klockmann. — *Z. Physik. Chem.* (1930), **146**, p. 373.
(10) A. C. Melcher. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1910), **32**, p. 50.
(11) J. A. Gledhill et G. Mc. P. Malan. — *Trans. Far. Soc.* (1952), **48**, p. 258.
(12) W. Böttger. — *Z. Physik. Chem.* (1906), **56**, p. 83.
(13) H. Chateau. — A paraître.
(14) J. Pouradier et H. Chateau. — *C. R. Ac. Sc.* (1953), **237**, p. 711.
(15) H. S. Harned et M. A. Cook. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1937), **59**, p. 1290.
(16) B. Saxton et R. P. Smith. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1932), **54**, p. 2626.
(17) H. S. Harned. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1929), **51**, p. 416.
(18) R. A. Robinson et R. H. Stokes. — *Trans. Far. Soc.* (1949), **45**, p. 612.
(19) G. C. Johnson et R. P. Smith. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1941), **63**, p. 1351.
(20) H. S. Harned, A. S. Keston et J. G. Donelson. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1936), **58**, p. 989.
(21) L. W. Henderson. — *Z. Physik. Chem.*, (1907), **59**, p. 118 ; (1908), **63**, p. 325.
(22) M. Abribat. — *Chimie physique des couches sensibles photographiques.* Presses Universitaires de France, Paris (1954), p. 79.
(23) V. B. Vouk, J. Kratohvil et B. Tezak. — *Arhiv. Kem.* (1953), **25**, p. 219.
(24) La rédaction de notre mémoire était terminée lorsque nous avons eu connaissance d'un article de J. A. Gledhill et G. Mc P. Malan. — *Trans. Far. Soc.* (1954), **50**, p. 126 donnant la solubilité du bromure d'argent entre 5 et 55° C. L'accord entre les résultats de ces auteurs et les nôtres est satisfaisant.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DES P. BENZOQUINONES

par LEONELLO PAOLONI

(Istituto Superiore di Sanità, Roma, Italie)

Manuscrit reçu le 8-6-54

SOMMAIRE

L'application aux p. benzoquinones substituées des différents procédés que la méthode des orbitales moléculaires offre pour l'étude de la réactivité chimique des systèmes conjugués, montre que l'indice de valence libre est celui qui correspond le plus complètement aux données expérimentales (réaction de THIELE, etc.). Les fréquences de vibration de la liaison carbonyle et les énergies des transitions électroniques N $\rightarrow$ V sont également calculées.

Il est bien connu que les quinones peuvent réagir avec différentes substances, en présence ou non de catalyseurs, de telle façon que le produit final corresponde à la quinone de départ avec remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène par des radicaux ou des groupements comme CH_3O, C_2H_5O, CH_3, C_6H_5, CH_3COO, C_6H_5NH, CH_3NH, etc... Dans certains cas le corps final est, en réalité, un dérivé de l'hydroquinone, c'est-à-dire que la substitution a été accompagnée par une réduction de la fonction quinonique. Toutefois il ne faut pas oublier que la réaction n'a pas lieu si l'on prend l'hydroquinone comme corps de départ et il est, par conséquent, logique d'attribuer la réaction même au noyau quinonique.

Le but de cet article est l'exposé des résultats obtenus dans une tentative d'interprétation des données expérimentales par la méthode des orbitales moléculaires. On a utilisé les deux procédés que cette méthode offre pour l'étude de la réactivité des systèmes conjugués : les méthodes de localisation de WHELAND (1) et la méthode statique, fondée sur l'interprétation du diagramme électronique de la molécule isolée (2).

Résultats théoriques.

On a calculé en partant des résultats obtenus pour la p. benzoquinone par BERTHIER, PULLMAN et PONTIS (3), les énergies de polarisation pour une substitution électrophile, nucléophile ou radicalaire sur les différentes positions libres de cette molécule et de ses dérivés mono- et bi-alcoyl-substitués, ainsi que les charges π et les indices de valence libre des mêmes positions. Le calcul a été fait à l'aide des paramètres suivants :

$$\alpha_0 = \alpha_c + 1{,}2\ \beta \qquad \beta_{c=0} = 2\ \beta \qquad \delta\alpha_1 = -\ 0{,}1\ \beta$$

où β est l'intégrale d'échange de la liaison C-C aromatique. Le dernier paramètre correspond à un substituant R (méthyle) fixé sur l'atome de carbone i ; la valeur qui lui a été attribuée est suffisamment petite pour qu'on puisse en tenir compte seulement par un procédé de perturbation effectué sur le p. benzoquinone. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

On notera que dans les calculs relatifs au dérivé 2-6 substitué on a introduit une petite perturbation de l'intégrale d'échange affectée à la liaison C = O. Si l'on ne tenait pas compte d'une action supplémentaire exercée par les substituants ortho relativement au carbonyle sur celui-ci, et en diminuant la conjugaison, on trouverait en effet que les dérivés possèdent une réactivité plus grande que celle des dérivés 2-5 ou 2-3 substitués, alors qu'on observe dans tous les cas une réactivité plus faible. La perturbation $\delta\ \beta_{17}$ a été fixée à $+\ 0.1\ \beta$, mais il faut remarquer qu'on pourrait obtenir le même résultat qualitativement en prenant une valeur dix fois plus petite $0{,}01\ \beta$. Ceci indique la très grande influence que la nature des substituants en 2-6 est susceptible d'exercer sur la conjugaison du carbonyle et par suite sur la réactivité des positions 3 et 5 du cycle.

Benzoquinone et dérivées monosubstituées. — La théorie trouve la plus grande valeur de l'indice de valence libre pour la position 5 de la quinone monosubstituée. Lorsque l'on considère les énergies de polarisation, la position 5 se montre encore la plus favorisée pour les substitutions nucléophiles, tandis que pour obtenir le même résultat dans les substitutions électrophiles ou radicalaires il faut supposer un empêchement stérique du substituant sur la position 3. Dans les deux cas la quinone mono-substituée est prévue plus réactive que la benzoquinone, la réactivité nucléophile étant la plus favorisée.

TABLEAU I

Quinone	Position de l'anneau	Energie de polarisation (en unités β) pour une substitution			Charge	Indice de valence libre	Remarques
		électrophile	nucléophile	radicalaire			
7 O = ⟨1, 2, 3, 4, 5, 6⟩ = O 8	2-3-5-6	2,3703	1,9108	2,1406	0,9557	0,5296	
R; O = ⟨ ⟩ = O	3 5 6	2,2838 2,3676 2,3681	1,9730 1,9081 1,9165	2,1284 2,1379 2,1423	0,9986 0,9554 0,9565	0,5233 0,5306 0,5291	$\delta\alpha_2 = -0{,}1\ \beta$
R R; O = ⟨ ⟩ = O	5-6	2,3654	1,9138	2,1395	0,9551	0,5301	$\delta\alpha_2 = \delta\alpha_3 = -0{,}1\ \beta$
R; O = ⟨ ⟩ = O; R	3-6	2,2816	1,9787	2,1310	0,9995	0,5229	$\delta\alpha_2 = \delta\alpha_5 = -0{,}1\ \beta$
R; O = ⟨ ⟩ = O; R	3-5	2,4266	2,0835	2,2560	1,0038	0,5205	$\delta\alpha_2 = \delta\alpha_6 = -0{,}1\ \beta$ $\delta\beta_{17} = +0{,}1\ \beta$
idem	3-5	2,2811	1,9703	2,1266	0,9984	0,5348	$\delta\alpha_2 = \delta\alpha_6 = -0{,}1\ \alpha$

Les prévisions de la théorie sont bien confirmées par les données expérimentales. Ainsi THIELE [4], en traitant la p-benzoquinone avec l'anhydride acétique mélangée de 2 % d'acide sulfurique concentré, selon un procédé désormais classique, obtenait le 1-2-4-triacétoxy-benzène ; MACKENZIE et WINTER [5], ajoutant au même mélange 50 % d'acide acétique, obtiennent en plus une certaine quantité de 1-2-4-5-tétracétoxy-benzène, c'est-à-dire l'introduction en 5 d'un deuxième groupement $O\text{-}CO\text{-}CH_3$. La même réaction effectuée sur la toluquinone [6], la méthoxy-quinone [7] et la chloro-quinone [8] conduit aux 1-4-5-triacétoxy-benzènes correspondants, ou bien à la substitution prévue en 5.

La condensation entre toluquinone et alcool méthylique en présence de $ZnCl_2$ donne [9] la 2-méthyl-5-méthoxy-benzoquinone et la même réaction avec la benzoquinone [10] donne la 2-5-diméthoxy-dérivée. Enfin la toluquinone et le mesitylène, catalysés par $AlCl_3$, réagissent pour donner la 2-méthyl-5-mesityl-1-4-hydroquinone [11].

Parmi les réactions les plus typiques des systèmes quinoniques se trouvent les réactions d'amination directe. L'amination de la p-benzoquinone et de la toluquinone en solution aqueuse [12] conduit à des 5-mono-amino-dérivés, en bon accord avec la théorie. L'amination en solution alcoolique de la benzoquinone donne tout de suite les composés 2-5-diaminés [13]. La réaction de la toluquinone avec la monométhylamine [14] dans l'alcool, s'écarte au contraire des prévisions de la théorie car deux groupements $-NHCH_3$ se fixent en 3 et 6 et la position 5 reste libre. Toutefois le mécanisme de la réaction est à peu près inconnu et il est difficile de donner une explication de son allure, qui est anormale également avec plusieurs quinones substituées [13].

Quinones disubstituées. — Pour les trois isomères, il ne se pose pas de problème évidemment en ce qui concerne la position qui subit la substitution, car les deux positions libres sont entièrement équivalentes dans chaque isomère. La théorie prévoit partiellement un ordre de réactivité différent selon que l'on considère :

1) l'indice de valence libre, on a : 2.3 > 2.5 > 2.6 ;

2 *a)* les énergies de polarisation électrophile ou radicalaires : 2.5 > 2.3 > 2.6 ;

2 *b)* l'énergie de polarisation nucléophile : 2.3 > 2.5 > 2.6.

On peut déduire pourtant que dans tous les cas 2.6 doit rester le moins réactif des trois composés ; dans les isomères 2.3 et 2.5 il est à prévoir que l'ordre de la réactivité dépende fortement des conditions expérimentales mises en œuvre.

Ces prévisions peuvent être confrontées avec les résultats obtenus par Erdtmann (7), selon lequel la 2.5 diméthyl-1.4 benzoquinone réagit avec le mélange de Thiele en donnant après quinze minutes de contact 96 % de rendement, alors que la 2.6 diméthyl-benzoquinone demande vingt-quatre heures pour arriver à un rendement de 92 %.

Nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature à l'égard du dérivé 2.3. Toutefois le même auteur (7) a étudié la réaction dans la série des diméthoxyquinones : la 2.3 diméthoxyquinone réagit avec le mélange de Thiele en donnant en vingt-quatre heures un rendement de 95 %. Les isomères 2.5 et 2.6 ne veulent pas réagir même en six mois. Quoique dans ces deux cas l'effet ortho, ou d'empêchement stérique, ait une grande importance, il faut toutefois noter que la 2.6 diméthoxyquinone peut être méthylée (15) en 3 avec un rendement (20 %) c'est-à-dire que l'absence de réaction n'est pas entièrement due à l'encombrement du méthoxyle.

Une intéressante comparaison peut se faire encore entre la 2-méthyl-3 méthoxy et la 2-méthyl-5-méthoxybenzoquinone qui, soumises à la réaction de Thiele pour une durée comparable (9) (à peu près deux jours) donnent, la première un rendement de 71 % et la deuxième de 95 %.

On voit que dans ce cas l'isomère 2.5 est plus réactif que l'isomère 2.3. Mais étant donné qu'en partant des deux produits on obtient, après saponification, oxydation et méthylation, le même corps ,la 2-méthyl 3.5 diméthoxy-benzoquinone, il en résulte que dans l'isomère 2.5 la substitution se fait dans la position 3 qui est stériquement moins empêchée, c'est-à-dire en ortho au méthyle.

Une dernière indication sur la réactivité de l'ensemble des quinones qu'on peut tirer du calcul est que la quinone monosubstituée devrait être plus réactive que toutes les autres quinones, y compris la p-benzoquinone. Ceci semble s'accorder avec les conclusions de Fieser et Oxford (15) lors de leurs expériences sur l'alcoylation des p-quinones avec des peroxydes d'acyle.

Propriétés du groupement carbonyle.

Après les grandeurs liées à la réactivité du noyau quinonique, on a calculé celles liées aux propriétés du carbonyle. Elles sont rassemblées dans le tableau II.

Tableau II

Substit.	q_7	$p_{1\cdot7}$	q_8	$p_{1\cdot8}$
rien	1,3070	0,8560	1.3070	0,8560
en 2	1,3036	0,8571	1,3136	0.8532
en 2-3	1.3036	0,8575	1.3036	0,8575
en 2-5	1,3103	0,8552	1.3103	0,8552
en 2-6	1,2837	0,8640	1,3243	0,8598

Si l'on prend comme référence la p-benzoquinone, on voit que, lorsque la présence des substituants vient détruire l'équivalence des deux carbonyles, la conjugaison du carbonyle le plus loin des substituants augmente et celle de l'autre diminue. Si l'équivalence des carbonyles n'est pas affectée, les deux substituants fixés du même côté, en 2-3, font baisser la conjugaison, tandis que les mêmes, en 2-5 la font croître. On doit dire que nous nous référons toujours au sens de la variation et non à sa valeur absolue, car celle-ci peut être augmentée très facilement en prenant des valeurs plus grandes pour les paramètres de la perturbation. Ainsi la différence entre l'indice $p_{1\cdot7}$ de la p-benzoquinone et de la 2-6 substituée peut être accrue en prenant $\delta\beta_{1\cdot7} > 0{,}1\ \beta$. Mais n'ayant pas des éléments de référence expérimentaux pour une telle évaluation, on a préféré indiquer seulement le sens de la variation. La seule donnée expérimentale dont on dispose à cet égard et qui s'accorde avec les prévisions est la fréquence IR des bandes carbonyliques de la 2-6 diméthoxyquinone, 1 692 cm^{-1} et 1.647 cm^{-1} qui sont évidemment un dédoublement de la fréquence 1.664 cm^{-1} mesurée pour la p. benzoquinone (16).

La réactivité du carbonyle envers, par exemple, les aryl-hydrazines, doit, en principe, augmenter avec la diminution de la conjugaison, c'est-à-dire du caractère quinonique, du carbonyle. Mais la présence des substituants peut avoir des effets aussi importants que l'abaissement de conjugaison en raison de leur encombrement. Ainsi Smith et Irwin (17) qui ont étudié la réaction avec la 2-nitrophényl-hydrazine ont montré que le carbonyle moins empêché réagit toujours le premier.

Il en est de même pour les résultats de Aparicio et Waters (18), qui ont fait réagir une série de quinones avec des radicaux libres ; le pourcentage des

radicaux libres recombinés entre eux croît dans l'ordre : benzoquinone, toluquinone, 2-6. diméthyl-benzoquinone, 2.5 diméthyl-benzoquinone, 2 méthyl-5- isopropyl-benzoquinone, duroquinone. Le 2-5 di-(t-butyl)-benzoquinone ne réagit pas du tout.

Transitions N → V.

Pour terminer on a cherché à établir l'influence du groupement méthyle sur la première transition N → V, compte tenu tant de l'effet inductif que l'hyperconjugaison selon une méthode indiquée par BERTHIER [19]. En considérant le groupement méthyle comme constitué par un carbone et par le pseudo-atome (H_3) et en prenant les paramètres :

$$\alpha_1 = \alpha_C - 0{,}1\,\beta\,;\ \alpha_2 = \alpha_C\,;\ \alpha_3 = \alpha_C - 0{,}2\,\beta\,;\ \beta_{1\cdot2} = 0{,}7\,;\ \beta_{2\cdot3} = 2\,\beta$$

on trouve (voir fig. 1) les valeurs de la première ligne du tableau 3. Dans la deuxième ligne du même tableau sont données les valeurs de ν_{max} pour la première transition π-π d'après les mesures effectuées par BRAUDE [20] en solution hexanique (bandes dénotées B par cet auteur).

TABLEAU III

Groupements CH	rien	en 2	en 2.3	en 2.5	en 2.6
E (N → V_1) en β	1.2252	1.1605	1.0958	1.0958	1.1181
ν_{max} (π-π) obs.	35.600	32.450	33.000 / 32.450	32.800	33.000

$$\rangle C \text{———} C \equiv H_3$$

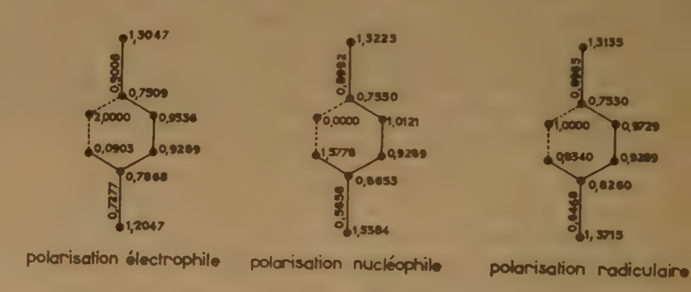
Fig. 1

On peut remarquer que l'effet bathochrome des substituants a été évalué d'une façon satisfaisante, étant données les approximations implicites dans ce genre de calculs.

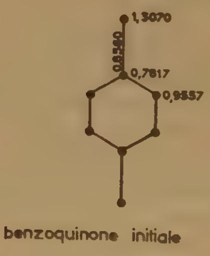
Conclusions.

On peut dire que les résultats du calcul s'accordent avec les données expérimentales dans les limites des approximations employées. Les prévisions faites selon la méthode statique, en particulier l'indice de valence libre, semblent correspondre mieux à la réalité. Toutefois il ne faut pas perdre de vue que l'ignorance à peu près complète du mécanisme de la plupart des réactions considérées ne permet pas d'utiliser d'une façon adéquate les résultats de la méthode de localisation. Quant à la correspondance entre les grandeurs déduites par les deux méthodes, récemment étudiée par GREENWOOD [21], et particulièrement entre l'indice de valence libre et l'énergie de polarisation radicalaire, une anomalie a été déjà signalée dans les cas des quinones disubstituées. Une autre s'observe dans la quinone monosubstituée, où l'énergie de polarisation pour une substitution radicalaire indique la position 3 comme la plus favorisée, tandis que selon l'indice de valence libre elle serait la dernière. De tels désaccords sont attribués par GREENWOOD, à la très grande perturbation qui est introduite par la méthode de la localisation. Mais si l'on regarde les deux méthodes comme indiquant deux situations extrêmes, on peut dire que la concordance des prévisions qu'elles fournissent, est l'indice d'un accord probable avec l'expérience tandis que les défauts de concordance correspondent des réactions dépendant fortement des conditions expérimentales (concentration, température, catalyseurs), etc...

L'auteur désire remercier les Professeurs BARGELLINI et MARINI-BETTOLO qui ont conseillé la présente recherche et encore le Docteur PULLMAN et le Docteur BERTHIER pour l'aimable hospitalité qu'ils lui ont accordée, ainsi que pour la direction et les conseils par lesquels ils ont rendu possible l'exécution de ce travail.



polarisation électrophile polarisation nucléophile polarisation radiculaire



benzoquinone initiale

APPENDICE

On donne ici les valeurs des intermédiaires de calcul utilisées pour établir les résultats des tableaux I et II. L'étude des quinones substituées ayant été effectuée par perturbation à partir des données théoriques relatives à la p. benzoquinone, ces intermédiaires

comprennent d'une part les différentes polarisabilités mutuelles des benzoquinones :

$$\pi_{s,r} = \frac{\partial q_s}{\partial \alpha_2} ; \pi_{st,r} = \frac{\partial p_{st}}{\partial \alpha_2} ; \pi_{r,st} = \frac{\partial qr}{\partial \beta_{st}} ; \pi_{ru,st} = \frac{\partial p_{ru}}{\partial \beta_{st}}$$

pour la méthode statique (voir par exemple COULSON et LONGUET-HIGGINS, réf. 2) et, d'autre part, la distribution des charges électriques et les indices de liaisons dans la benzoquinone et les différents modèles de complexe activé pour la méthode de localisation.

TABLEAU IV

s, r	$\pi_{s,r} \times \beta$	st, r	$\pi_{st,r} \times \beta$	r, st	$\pi_{r,st} \times \beta$
2,1	— 0,00982	12,2	+ 0,04359	2,17	— 0,02393
2.2	+ 0,48513	23,2	+ 0,01455	3,17	+ 0,05432
2.3	— 0,42966	34,2	— 0,07697	7,17	— 0,16631
2.4	— 0,00679	45,2	+ 0,01263	8,17	+ 0,04039
				ru, st	$\pi_{ru,st} \times \beta$
2,5	+ 0,00279	56,2	— 0,00262	17,17	+ 0,10438
2,6	+ 0,0850	61,2	— 0,00168	48,17	— 0,01370
2,7	+ 0,03319	17,2	— 0,01197	23,17	+ 0,02552
2.8	— 0,06633	48,2	+ 0,02716	34,17	+ 0,01250

BIBLIOGRAPHIE

(1) WHELAND. — *J. Amer. Chem. Soc.*, (1942), **64**, 900.

(2) WHELAND, PAULING et. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1935), **57**, 2086. COULSON et LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc. (London)* **A**, **191**, 39 (1941).

(3) BERTHIER, PULMAN et PONTIS. — *J. Chim. Physique* (1952), **49**, 367.

(4) THIELE. — *Ber.* (1898), **31**, 1247.

(5) MACKENZIE et WINTER. — *Trans. Farad. Soc.*, **44**, 171 (1948).

(6) THIELE et WINTER. — *Liebigs Annalen* (1900), **311**, 344.

(7) ERDTMAN. — *Proc. Roy. Soc.* (1933), **A 143**, 180.

(8) OLIVERIO et CASTELFRANCHI. — *Gazz. Chim. Ital.* (1950), **80**, 276 ; BURTON et PRAILL. — *Jour. Chem. Soc.* (1952), **755**, 2456.

(9) ANSLOW, ASHLEY et RAISTRCK. — *Jour. Chem. Soc.*, **1938**, 439.

(10) KNOVENAGEL et BUCKEL. — *Ber.* (1901), **34**, 3996.

(11) HILL et ADAMS. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1931), **53**, 3453.

(12) MARTYNOFF. — *Bull. Soc. Chim.*, **1947**, 52 ; CAVALLITO. SORIA et HOPPE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, (1950), **72**, 2661.

(13) ANSLOW et RAISTRICK. — *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1446.

(14) FICHTER. — *Liebigs Annalen* (1908), **361**, 363.

(15) OXFORD. — *J. Chem. Soc.*, **1942**, 577 ; FIESER et OXFORD. *J. Amer. Chem. Soc.* (1942), **64**, 2060.

(16) MARINI-BETTOLO et PAOLONI. — *Gazz. Chim. Ital.* (1954), **84**, 327.

(17) SMITH et IRWIN. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1941), **63**, 1036.

(18) APARICIO et WATERS. — *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4666.

(19) BERTHIER. — *Thèse*, Paris, 1951 ; BERGMANN, etc... — *Bull. Soc. Chim.* (1951), **18**, 669.

(20) BRAUDE. — *J. Chem. Soc.*, **1945**, 490.

(21) GREENWOOD. — *Trans. Farad. Soc.* (1952), **48**, 585.

POTENTIELS DE THERMODIFFUSION DANS LES ÉLECTROLYTES

Potentiels initiaux de thermodiffusion

par Jacques Chanu
Laboratoire de Physique du Muséum

Manuscrit reçu le 20-7-54

SOMMAIRE

Une analyse détaillée de thermopiles du type le plus simple a montré dans quelles conditions la mesure des d.d.p. disponibles aux bornes, conduit à une expression des potentiels initiaux de thermo-diffusion pour des solutions de ClNa et de ClK.

Ces potentiels ne semblent pas être influencés d'une façon considérable par la température à laquelle on opère, ni par l'intervalle de température entre les parties chaudes et froides de la pile quand ce dernier reste de l'ordre de quelques dizaines de degrés C.

De plus, ces potentiels semblent décroître légèrement quand la concentration augmente, ce qui conduirait à admettre des valeurs négatives pour l'entropie de transfert moyenne des ions en solution.

Enfin, les mesures de ce genre ne peuvent conduire, sans introduire d'autres hypothèses au calcul des quantités de transfert absolues de chaque ion.

Parmi toutes les méthodes susceptibles de permettre l'étude de la diffusion thermique ou thermodiffusion dans les phases liquides telles que les solutions électrolytes, celle des potentiels paraît l'une des plus naturelles.

Dans l'hypothèse la plus simple, il semble que l'on ait à étudier des systèmes du type suivant :

(A) Electrode | Solution | Electrode
T   T + ΔT

où la solution d'électrolyte soumise à un gradient de température est explorée en deux points de températures différentes par des électrodes adaptées à la nature de ou des électrolytes dissous.

Les premières études de ce genre remontent à la fin du siècle dernier ([1 à 6]) utilisant des piles thermochimiques du type (A) ou du type (B) suivant :

(B) Electrode | Solution I | Solution II | Solution I | Electrode
T   T   T + δT   T

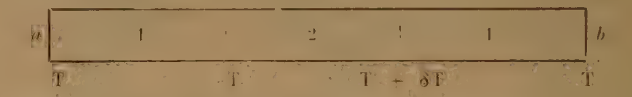
pour laquelle, ainsi que nous le verrons ultérieurement, l'analyse des résultats est moins simple.

Les travaux modernes ([7]) à ([13]) entrepris à la lumière des théories thermodynamiques et cinétiques récentes retinrent essentiellement les piles du type (A).

C'est également des systèmes de ce genre par lesquels nous avons commencé l'étude de ces problèmes.

Les effets thermoélectriques dans les électrolytes incitent à les confronter avec ceux dont les conducteurs métalliques sont le siège. Il ne saurait être question ici d'établir une comparaison détaillée de ces deux phénomènes pour laquelle nous réservons une étude ultérieure mais certains points fondamentaux semblent devoir être retenus.

Pour un couple thermoélectrique métallique formé de deux métaux 1 et 2 dont les soudures sont aux températures T et T + δ T



la f.e.m. disponible entre les extrémités *a* et *b* peut indifféremment s'exprimer par :

1°) la somme des différences des effets Volta aux soudures et des tensions électromotrices de température dans chacun des conducteurs ;

2°) la somme des différences des f.e.m. de Peltier aux soudures et des f.e.m. de Thomson dans chacun des conducteurs, sans que pour autant les effets Volta et les f.e.m. de Peltier d'une part et les tensions e.m. de température et les f.e.m. de Thomson d'autre part puissent être confondus, comme le confirme d'ailleurs la théorie électronique des conducteurs métalliques de Sommerfeld.

Dans le cadre d'une thermodynamique des phénomènes irréversibles, basée sur les relations réciproques de réversibilité microscopique établies par Onsager ([14]), certains auteurs ([15]) et ([16]) ont pu analyser les effets thermoélectriques dans les métaux et fournirent des expressions intéressantes des différentes grandeurs citées en fonction de l'entropie de

transfert (S^{o}_{e-})des électrons. Cette grandeur liée par une relation simple à la chaleur de transfert est la généralisation aux électrons de la quantité de même nom introduite pour les ions par EASTMAN [19] et WAGNER [20].

L'entropie de transfert des électrons dans un métal donné (S^{o}_{e-}) pourra se définir, par exemple, comme étant l'entropie transportée par un flux unité d'électrons lorsque la température est uniforme.

$$S^{o}_{e-} = S_{e-} + s_e \qquad (1)$$

où (s_{e-}) est l'entropie spécifique des électrons au sein du métal et (S_{e-}) est strictement l'entropie de transfert des électrons au sens d'EASTMAN avec la relation :

$$S_{e-} = Q_{e-}/T \qquad (2)$$

où (Q_{e-}) chaleur de transfert au sens d'EASTMAN.

Soit maintenant une pile du type (A) appelée parfois thermocouple galvanique [12] et [13]. Nous pouvons alors noter l'analogie avec les couples thermoélectriques métalliques où le rôle du métal 2 est alors joué par la solution d'électrolyte. De sorte que l'analyse de tels systèmes pourra être conduite dans une optique comparable à celle suivie dans l'étude des phénomènes thermoélectriques dans les métaux.

Toutefois remarquons qu'en admettant pour les métaux une structure décrite par des charges négatives (e_-) en mouvement par rapport aux charges positives (e_+)de position moyenne fixe, la condition d'électroneutralité :

$$c_+ e_+ + c_- e_- = 0 \qquad (3)$$

où (c_+, c_-) désignent les concentrations, jointe à la relation :

$$c_+ + c_- = 1 \qquad (4)$$

par définition même des concentrations, donne :

$$e_+ \operatorname{grad} c_+ + e_- \operatorname{grad} c_- = 0$$
$$\operatorname{grad} c_+ + \operatorname{grad} c_- = 0$$

avec pour solution unique :

$$|\operatorname{grad} c_+| = |\operatorname{grad} c_-| = 0 \qquad (5)$$

Il ne saurait donc y avoir au sein du métal conducteur, suivant cette représentation simple de diffusion thermique au sens de SORET [17].

Pour les électrolytes où le nombre de constituants est toujours égal ou supérieur à 3 (au moins 2 espèces ioniques + le solvant) les phénomènes sont autres et l'établissement d'un gradient thermique au sein d'une solution ionique s'accompagnera, en dehors des phénomènes initiaux de convection dus aux variations de densité, d'une répartition différente des charges positives et négatives au sein de la phase liquide.

Si les phénomènes de diffusion sont suffisamment lents vis-à-vis des courants de convection initiaux (et ils le sont toujours), l'exploration potentiométrique des solutions d'électrolytes ou des gradients thermiques existent, révélera outre un certain potentiel initial de thermodiffusion, une variation dans le temps de ce potentiel jusqu'à l'établissement d'un équilibre : équilibre SORET fonction du gradient des températures.

***

En théorie l'étude précise de ces phénomènes s'est heurtée en thermodynamique classique à une difficulté de base : la non-isothermie du système [18].

Par des raisonnements « quasi thermostatiques », généralisant aux solutions la théorie de thermoélectricité de Lord KELVIN, EASTMAN [19] et WAGNER [20] établirent des relations qui furent confirmées par les développements récents de la thermodynamique des phénomènes irréversibles dus à DE GROOT [15] et PRIGOGINE [16]. Ces derniers, utilisant les relations réciproques établies par ONSAGER [14] à partir du principe de réversibilité microscopique (réversibilité vis-à-vis du temps intervenant dans les équations mécaniques) et postulant la validité de l'équation de GIBBS [21], [22] (*) :

$$T.ds = du + p\,dv - \sum_k \mu_k\, dc_k \qquad (6)$$

ont pu montrer que les phénomènes de diffusion contribuaient à la production positive d'entropie [$\sigma(S)$] dans l'évolution irréversible du système. La forme quadratique définie positive [$\sigma(S)$] apparaît comme le produit de « flux » de diffusions ($\overline{J}$) par les « forces » ($\overline{X}$) responsables de ces flux, d'où au voisinage de l'équilibre des relations linéaires du type suivant :

$$\begin{aligned} \overline{J_i} &= \sum_k L_{ik}\,\overline{X_k} + L_{iu}\,\overline{X_u} \quad (i = 1..., n) \\ \overline{J_u} &= \sum_k L_{uk}\,\overline{X_k} + L_{uu}\,\overline{X_u} \end{aligned} \qquad (7)$$

où ($\overline{J_i}$) sont les « flux » des différents constituants, ($\overline{J_u}$) le « flux de chaleur » (ou énergies), ($\overline{X_k}$) et ($\overline{X_u}$) les « forces » ($\overline{X_u}$) figurant spécialement le gradient de température.

Les relations d'ONSAGER s'introduisent par la symétrie de la matrice des coefficients :

$$\begin{Vmatrix} L_{11} & \cdots & L_{1n} & L_{1u} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_{u1} & \cdots & L_{un} & L_{uu} \end{Vmatrix} \qquad (8)$$

(*) PRIGOGINE a pu confirmer cette hypothèse par une application de la théorie cinétique des gaz sur le modèle de CHAPMAN ENSKOG, en utilisant une fonction de distribution des vitesses de la forme ($f_k = f^o_k(1 + \varphi_k^{(1)})$) où ($f^o_k$) est la fonction de distribution maxwellienne alors que ($f^o_k \varphi_k^{(1)}$) est la seconde approximation.

ce qui permet en posant :

$$L_{iu} = \sum_k L_{ik} Q_k \tag{9}$$

de définir les quantités (Q_k) comme les quantités de chaleur (ou d'énergie) liées à un flux unité du constituant (k) dans le système supposé isotherme. Ce ne sont autres que les *quantités de transfert*.

Si on adopte, par exemple, les «flux» et les «forces» utilisés par PRIGOGINE [16], à savoir :

$$\begin{aligned} X_u &= -(\text{grad } T)/T \\ X_k &= -e_k \text{ grad } \varphi - (\text{grad } \mu_k)_T \end{aligned} \tag{10}$$

où (e_k) est la charge électrique de l'ion,

(φ) le potentiel électrique,

(μ_k) le potentiel chimique de l'ion (k), exprimés en unités cohérentes, la quantité de transfert issue de (9) est alors la chaleur de transfert (Q_k) telle que la définit EASTMAN (*).

Dans ces conditions il est aisé de mettre le potentiel de diffusion (Φ) au sein de la solution sous la forme :

$$\text{grad } \Phi = -\sum_k \frac{t_k}{e_k} (\text{grad } \mu_k)_T - \sum_k \frac{t_k}{e_k} Q_k \frac{\text{grad } T}{T} \tag{11}$$

où (t_k) sont les nombres de transports.

Dès l'établissement du gradient température, après l'évanouissement des courants de convection la solution présente un *potentiel initial de thermodiffusion* :

$$\text{grad } \Phi_0 = -\frac{t^+ Q^+ - t^- Q^-}{\mathcal{F}} \frac{\text{grad } T}{T} \tag{12}$$

qui va évoluer au cours du temps jusqu'à l'établissement de l'équilibre SORET où il acquiert la valeur :

$$\text{grad } \Phi_\infty = -\frac{Q^+ - Q^-}{\mathcal{F}} \frac{\text{grad } T}{T} \tag{13}$$

(12) et (13) ont été réduites en unités pratiques ($\mathcal{F}$ désignant le FARADAY) et écrites pour une solution d'un électrolyte binaire monovalent dans un solvant considéré comme neutre.

Les théories cinétiques développées notamment par EHRING [23] et WIRTZ [24] utilisant le modèle de la cage des liquides conduisent également au même résultat.

Dans une solution considérée comme un réseau quasi cristallin un ion subit un nombre de chocs (p_0) par unité de temps contre les autres ions et molécules qui l'entourent. Pour une énergie d'activation de transfert (w) l'ion effectue un saut de grandeur (l) au moins égale à la maille du réseau, d'où le nombre de saut de l'ion :

$$p = p^0 e^{-w/RT} \tag{14}$$

Cette énergie d'activation peut se diviser en :

— une énergie (w_D) qui contrarie le détachement de la particule ;

— une énergie (w_A) nécessaire pour la formation d'un trou à la distance (l) ;

soit :

$$w = w_A + w_D \tag{15}$$

A l'aide de (14) on peut écrire le flux des ions d'une manière simple (cf. par ex. DE GROOT [15]) identifiables avec les expressions thermodynamiques mais où la chaleur de transfert prend la forme :

$$Q = w_D - w_A \tag{16}$$

Notons pour terminer que la chaleur de transfert de l'ion et par conséquent son entropie de transfert ne peut être calculée à partir de la variation de la mobilité avec la température, car celle-ci ne peut, grâce à la relation de FOKKER EINSTEIN, qu'être liée à l'énergie d'activation de transfert (w) sans pour autant permettre l'évaluation séparée des termes (w_D) et (w_A).

Étude expérimentale.

Nous avons étudié essentiellement, dans le travail présent, les potentiels initiaux de thermodiffusion dans le cas simple de solutions d'électrolytes binaires (chlorures monovalents) explorées au moyen d'électrodes Ag/ClAg. Nous avons utilisé des piles du type (A) précédemment défini.

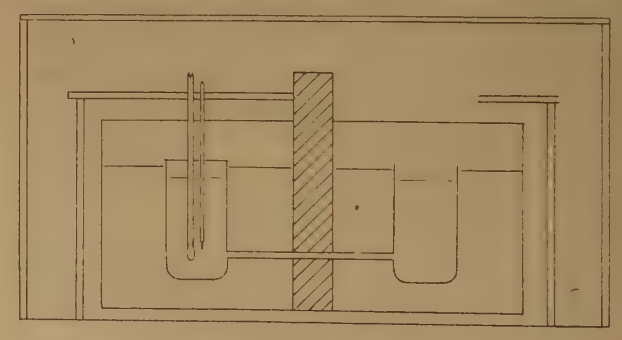


Schéma de de la pile

Un montage potentiométrique très soigné (*) du type classique (méthode de zéro) autorisait, en principe, des mesures avec une sensibilité de 5 microvolts.

(*) Avec $[X_k = -e_k \text{ grad } \varphi - T \text{ grad } (\mu_k/T)]$, on obtient la chaleur de transfert (Q^o_k) liée à (Q_k) de EASTMAN par $Q^o_k = Q_k + h_k$, où (h_k) est l'enthalpie partielle spécifique du constituant (k).

(*) Nous avons utilisé un pont de LEEDS et NORTHRUP et évité au maximum les couples parasites.

Toutefois pour les plus faibles concentrations, celle-ci baissait notablement, jusqu'à plus de 50 microvolts, du fait de la forte résistance des solutions mises en œuvre.

La pile proprement dite ne différait que par des détails de celle utilisée par TENKIN et CHAROSIN (13). Les deux demi-éléments de cette cellule étaient reliés par un tube capillaire fin, l'ensemble réalisé en pyrex. Chacun d'eux était plongé au sein d'un bain thermostatique et isolé thermiquement l'un de l'autre afin que le gradient thermique à la jonction soit linéaire. Il était au maximum de l'ordre de 18° C.

Les électrodes Ag/ClAg (*) étaient préparées suivant les procédés exposés dans la littérature (25). Le fil de platine portant l'argent et le chlorure d'argent était soudé très intimement au cuivre à l'intérieur d'un tube fin de PYREX de façon à être à la même température que le demi-élément de la pile.

Notons que les chlorurations finales étaient réalisées dans l'électrolyte ultérieurement mis en œuvre.

Nous pouvons schématiser le dispositif expérimental utilisé de la manière suivante :

```
                T'                         T"                    T'
__Cu |Pt |Ag | ClAg |Cl⁻ || Cl⁻ | ClAg | Ag | Pt | Cu  ....  Cu__
                    X+       X+                                  |
________________________|  |_____________________________________|
                         C
```

Nous avons mesuré la d.d.p. totale disponible aux armatures du condensateur fictif (C) situées à la même température (T′). Elle se décompose en :

1°) $\delta \Phi_1$ = Somme des effets voltaïques de contact ;

2°) $\delta\Phi_2$ = Somme des tensions électromotrices de température (effet thermoélectrique homogène de WAGNER) dans le cuivre d'une part, et au sein de la solution d'autre part.

($\delta\Phi_1$) peut donc s'écrire en désignant par (φ') les potentiels aux divers points de température (T′) :

$$\delta \Phi_1 = (\varphi'_{Pt} - \varphi'_{Cu}) + (\varphi'_{Ag} - \varphi'_{Pt}) + (\varphi'_{ClAg} - \varphi'_{Ag}) + (\varphi'_{Cl^-(sol)} - \varphi'_{Cl^-(ClAg)})$$

+ une expression identique pour le demi-élément de température (T″), soit en unités cohérentes pratiques [($\mathcal{F}$) : le FARADAY, (μ) potentiels chimiques] [cf. GUGGENHEIM (26)] :

$$\delta\Phi_1 = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left[(\mu'_{e(Cu)} + \mu'_{Cl(ClAg)} - \mu'_{Cl^-(sol)}) + (\mu''_{Cl^-(sol)} - \mu''_{Cl(ClAg)} - \mu''_{e(Cu)})\right]$$

puisque : $\mu_{Cl^-(ClAg)} = \mu_{Cl(ClAg)} + \mu_{e(ClAg)}$

Pour une variation suffisamment faible de la température : ($T'' - T' = dT$) nous obtenons donc l'expression :

$$\frac{d\Phi_1}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left[\frac{d\mu_{Cl^-}}{dT} - \frac{d\mu_{Cl(ClAg)}}{dT} - s_{e(Cu)}\right] \qquad (17)$$

où il nous a été loisible de remplacer ($d\,\mu_{e(Cu)}/dT$) par l'entropie spécifique molaire des électrons ($s_{e(Cu)}$) (cf. ci-dessus formule (1).

La tension électromotrice de température dans le cuivre dont la température varie de (T″) à (T′) s'exprimera dans des notations identiques (cf. ci-dessus équation 1) :

$$\frac{d\Phi_2^{(Cu)}}{dT} = +\frac{s_{e(Cu)} - S^{o}_{e(Cu)}}{\mathcal{F}} \simeq -\frac{S_{e(Cu)}}{\mathcal{F}} \qquad (18)$$

En dernier lieu intervient l'effet thermoélectrique homogène (potentiel initial de thermodiffusion). Notons toutefois que, si l'on adopte (ainsi que nous le ferons) une définition des concentrations rapportée au volume, sa valeur ne sera pas exactement celle donnée par (12) car au moment de l'expérience, le gradient de température a déjà provoqué une variation de concentration. Donc (*) :

$$\frac{d\Phi_2^{(sol)}}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left[\frac{t^{X+}Q^{X+} - t^{Cl-}Q^{Cl-}}{T}\right] + \frac{d\Phi'^{(sol)}_2}{dT} \qquad (19)$$

Cependant l'ordre de grandeur de cette correction ($d\Phi'^{(sol)}_2/dT$) peut être approximativement évaluée :

$$\frac{d\Phi'^{(sol)}_2}{dT} \cong -\frac{RT}{\mathcal{F}}(t^{X+} - t^{Cl-})\left(\frac{1}{c^{\pm}} + \frac{1}{f^{\pm}}\frac{\partial f^{\pm}}{\partial c^{\pm}}\right)\frac{dc^{\pm}}{dT} \qquad (20)$$

où ($c^{\pm}$) est la concentration ionique moyenne et ($f^{\pm}$) le coefficient moyen d'activité correspondant. Dans le domaine des températures et des concentrations du présent travail ($d\Phi'^{(sol)}_2/dT$) introduit une correction de l'ordre de 1 à 4 microvolts/° C pour le chlorure de sodium alors que pour le chlorure de potassium elle reste au-dessous du microvolt/° C. Nous pourrons donc la négliger. La d.d.p. mesurée dans les expériences décrites s'exprime dans ces conditions par :

$$\frac{d\Phi}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left[\frac{d\mu_{Cl^-}}{dT} - \frac{d\mu_{Cl(ClAg)}}{dT} + S^{o}_{e(cu)} + \frac{t^{X+}Q^{X+} - t^{Cl-}Q^{Cl-}}{T}\right] \qquad (21)$$

TENKIN et CHAROSIN (12) ont cherché à évaluer la valeur de ce qu'ils appellent l'entropie des électrons

(*) Plusieurs couples d'électrodes dont la préparation différait légèrement ont été utilisés.

(*) L'équation (11) ayant été établie en toute rigueur en considérant la pression, le titre et la température comme variables indépendantes (cf. à ce sujet spécialement de GROOT EFFET SORET déjà cité pages 41 et 153).

en mouvement, dans le cuivre en particulier, et qui coïncide précisément avec l'entropie de transfert que nous considérons ici. Le pouvoir thermoélectrique ($d\Phi/dT$) d'un thermocouple métallique (A/B) : ($\mathcal{F} d\Phi/dT = S^{o}_{e(A)} - S^{o}_{e(B)}$) rapproché de l'équation classique ($\sigma_B - \sigma_A = - T\, d^2\Phi/dT^2$) permet en principe d'écrire :

$$\frac{1}{\mathcal{F}} (S^{o}_{e(A)} - S^{o}_{e(B)}) = \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT + \int_0^T \frac{\sigma_B}{T} dT \qquad (22)$$

En intégrant terme à terme de 0 à T°K à partir des valeurs fournies dans les tables pour les coefficients Thomson (σ) (ce qui est assez arbitraire) on obtient pour ($S^{o}_{e(Cu)}$) une valeur d'environ : 2 microvolts par degré. Il ne peut être question de discuter ici ce calcul dont nous admettrons l'ordre de grandeur du résultat.

Tyrrell et Hollis ont établi une formule analogue à (21) pour le système expérimental qu'ils ont utilisé ([8, 11]). Toutefois il nous semble mieux tenir compte de la réalité physique si on adopte en place des molalités (nombre de moles par unité de masse de solution), les molarités (nombre de moles par unité de volume de solution à température donnée). Cependant les calculs numériques s'en trouvent quelque peu alourdis.

Nous développerons alors dans le deuxième membre de (21) en utilisant l'expression classique du potentiel chimique de l'ion (Cl^-) en solution ($\mu_{Cl^-} = \varsigma(T) + RT \operatorname{Log} a_{Cl^-}$) et les relations de Debye-Hückel valables pour les solutions diluées d'électrolytes forts. Quelle que soit la manière dont on interprète le terme ($d\mu_{Cl(ClAg)}/dT$) nous pouvons toujours poser :

$$\frac{d\Phi^{o}}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}} \left(\frac{d\varsigma}{dT} - \frac{d\mu_{Cl(ClAg)}}{dT} \right)$$

expression fonction de la température, comme figurant le coefficient caractéristique de l'électrode, défini vis-à-vis d'une solution d'activité unité. En partant des seules données thermodynamiques ($d\Phi^{o}/dT$) ne peut être déterminé par le calcul et demeure de ce fait une inconnue dans nos résultats.

Si nous faisons émigrer au premier membre tous les termes calculables ou mesurables (*), nous obtenons alors :

$$\frac{d\Phi}{dT} + \frac{R}{\mathcal{F}} \operatorname{Log} a_{Cl^-} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{d}{dT} \operatorname{Log} a_{Cl^-} + \frac{S^{o}_{e(Cu)}}{\mathcal{F}} = \frac{d\Phi^{o}}{dT} - \frac{t^{X+} Q^{X+} - t^{Cl-} Q^{Cl-}}{T\mathcal{F}} \qquad (23)$$

formule dans laquelle (théorie de Debye-Hückel applicable aux solutions très diluées) :

$$\log^{10} f_{Cl^-} = -1{,}817 \,.\, 10^6 \frac{\sqrt{c}}{(DT)^{3/2}} = -\mathcal{K}(c, T) \ (^{**}) \qquad (24)$$

$$\frac{d}{dT} \log^{10} a_{Cl^-} = +\frac{3}{2} \mathcal{K} \left(\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial T} + \frac{1}{T} \right) + \frac{dc/dT}{c} \left(1 - \frac{\mathcal{K}}{2} \right) \qquad (25)$$

$$\frac{d}{dT} \log^{10} a_{Cl^-} = \mathcal{A} + \mathcal{B} \qquad (26)$$

(D) est la constante diélectrique du solvant et $\frac{(dc/dT)}{c}$ n'est autre que le coefficient de dilatation (α) changé de signe des solutions utilisées.

Nous aurons finalement à évaluer le premier membre de (23) soit :

$$\varepsilon = \frac{d\Phi}{dT} + 2{,}303 \frac{R}{\mathcal{F}} (\log^{10} c - \mathcal{K}) + 2{,}303 \frac{RT}{\mathcal{F}} (\mathcal{A} + \mathcal{B}) + \frac{S^{o}_{e(Cu)}}{\mathcal{F}} \qquad (27)$$

Résultats expérimentaux.

Les résultats que nous présentons dans cet exposé ont été obtenus à partir d'un grand nombre d'expériences dans lesquelles trois couples d'électrodes ont été utilisées sur chaque type de solution. Celles-ci ont été préparées à partir de sels à très haut degré de pureté au moyen d'eau de conductibilité (0,9 à $1{,}1 \,.\, 10^{-6}$ ohm^{-1} à 20° C).

Notons que le temps pour qu'un équilibre valable s'établisse entre les électrodes et la solution était loin d'être négligeable (au moins une heure). Aussi après le remplissage de l'appareil le gradient de température était réalisé d'une façon aussi lente que possible. Enfin la dissymétrie initiale des électrodes pour lesquelles les résultats ont été retenus ne dépassait jamais dans le système initialement isotherme la valeur de 10 microvolts.

La série de courbes de la figure 1 confirme les résultats de Tyrell et Hollis ([8]). A une température et pour une concentration données, le rapport ($\Delta\Phi/\Delta T$) est approximativement une constante. Toutefois, dans la mesure où la sensibilité de l'appareil permet de l'affirmer, celle-ci semble diminuer très légèrement quand les écarts de température (ΔT) augmentent, ce qui paraît théoriquement plausible. Nous prendrons néanmoins comme limite ($d\Phi/dT$) la moyenne des valeurs de ce rapport pour une gamme d'écarts (ΔT) variant de (4 à 18° C) et pour température du système la température (T′) de la partie froide.

(*) Procédé classique pour calculer les constantes dans les équations de ce type (cf. Harned ([27]), p. 304 ou Tyrell et Hollis ([8])).

(**) Les coefficients numériques ont chaque fois été recalculés en accord avec les données récetes des constantes numériques (cf. Harned ([27]), p. 586).

De plus $(d\Phi/dT)$ diminue valablement quand la concentration augmente. Enfin le sens de la d.d.p. de potentiel se trouve également confirmé : l'électrode la plus chaude était positive.

Nous avons expérimenté les solutions de chlorure de sodium dans une gamme assez étalée de concentration et de chlorure de potassium pour des concentrations relativement faibles aux températures suivantes de la partie froide prises comme températures de références.

$t°$ C : 15 18 20 25 30

Les concentrations en molécules gramme par litre de solution à 20° C étaient :

— pour Cl Na : c : 0,00171 — 0,00855 — 0,0171 — 0,0855 0,2564 — 0,4273 — 0,5983.

— pour Cl K : c : 0,00134 — 0,00670 — 0,01340 — 0,06702

Les tableaux I et II suivants résument les résultats de ces mesures.

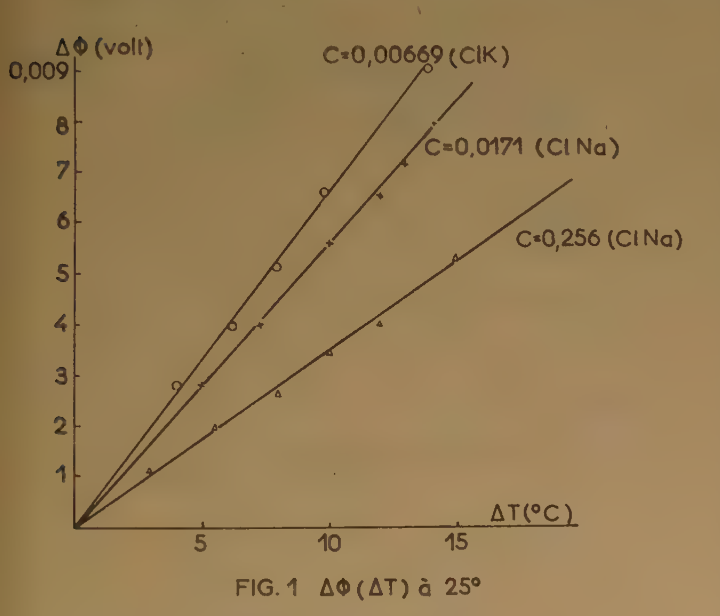


FIG. 1 ΔΦ(ΔT) à 25°

TABLEAU I

Valeur de ε pour ClNa à diverses concentrations et températures

Concentr. c	$d\Phi/dT$ μ V/°C	2,303 R/$\mathcal{F}$ log^{10}c	log^{10}f	$T\mathcal{A}$	$T\mathcal{B}$	$S°_{e(Cu)}/\mathcal{F}$	ε μV/°C
15°C							
0,00171		— 549	— 4	— 2	— 8	+ 2	
0,00856	+ 614	— 410	— 9	— 4	— 8	+ 2	+ 185
0,0171		— 351	— 13	— 6	— 8	+ ·2	
0,0856	+ 431	— 212	— 29	— 14	— 8	+ 2	+ 170
0,257		— 117	— 50	— 24	— 9	+ 2	
0,428		— 73	— 65	— 30	— 9	+ 2	
0,600	+ 295	— 44	— 76	— 36	— 10	+ 2	+ 131
18°C							
0,00171	+ 736	— 549	— 4	— 2	— 11	+ 2	+ 172
0,00856	+ 620	— 410	— 9	— 4,5	— 11	+ 2	+ 188
0,0171	+ 543	— 351	— 13	— 6	— 11	+ 2	+ 164
0,0855		— 212	— 29	— 14	— 10	+ 2	
0,2571		— 117	— 50	— 25	— 11	+ 2	
0,428	+ 301	— 73	— 65	— 32	— 11	+ 2	+ 122
0,599	+ 294	— 44	— 77	— 38	— 11	+ 2	+ 126
20°C							
0,00171	+ 737	— 549	— 4	— 2	— 12	+ 2	+ 172
0,00855	+ 623	— 410	— 9	— 5	— 11	+ 2	+ 190
0,0171	+ 549	— 351	— 13	— 7	— 11	+ 2	+ 169
0,0855	+ 439	— 212	— 29	— 15	— 11	+ 2	+ 174
0,256	+ 350	— 117	- 50,5	— 26	— 11	+ 2	+ 148
0,427		— 73	— 65	— 33	— 12	+ 2	
0,598	+ 295	— 44	— 77	— 38	— 12	+ 2	+ 126
25°C							
0,00171	+ 759	— 549	— 4	— 2	— 15	+ 2	+ 191
0,00854	+ 630	— 410	— 9	— 5	— 15	+ 2	+ 193
0,0171	+ 561	— 351	— 13	— 7	— 15	+ 2	+ 177
0,0854	+ 440	— 212	— 29	— 16	— 15	+ 2	+ 170
0,256	+ 354	— 117	— 51	— 28	— 15	+ 2	+ 145
0,426	+ 309	— 73	— 66	— 36	— 15	+ 2	+ 121
0,597	+ 300	— 44	— 78	— 43	— 15	+ 2	+ 122
30°C							
0,00171	+ 757	— 549	— 4	— 2	— 18	+ 2	+ 186
0,00853		— 410	— 9	— 6	— 18	+ 2	
0,0170	+ 564	— 351	— 13	— 8	— 18	+ 2	+ 176
0,0852	+ 452	— 212	— 30	— 18	— 17	+ 2	+ 177
0,255	+ 352	— 117	— 51	— 31	— 17	+ 2	+ 138
0,425	+ 330	— 74	— 66	— 40	— 18	+ 2	+ 134
0,595		— 45	— 78	— 47	— 18	+ 2	

La précision des résultats varie, du fait de la méthode potentiométrique utilisée, de 10 à 6 μV/° C quand on passe des plus faibles aux plus fortes concentrations.

Les valeurs mentionnées dans ces tableaux suggèrent un certain nombre de remarques :

1°) L'action de la température (T') du système semble faible, sinon négligeable, en regard de l'erreur à craindre sur le résultat, sauf dans un très petit nombre de cas.

2°) Les valeurs obtenues décroissent notablement vers les faibles concentrations. Mais il est évident que pour ces dernières les relations (24) et (25) utilisées dans le calcul constituent une approximation assez grossière. Nous pouvons toutefois comparer nos propres mesures avec celles fournies dans la littérature [7] et [8]. En effectuant les calculs suivants l'équation de TYRRELL dans laquelle l'on détermine la quantité :

$$\varepsilon_1 = \frac{d\Phi}{dT} + 2{,}303 \frac{R}{\mathcal{F}} (\log^{10} c - \log^{10} f) \qquad (28)$$

nous obtenons le tableau III que nous avons limité aux faibles concentrations.

Si nous construisons les courbes $[\varepsilon_1(\sqrt{c})]$ nous pouvons les comparer aux courbes expérimentales de Tyrrel et Hollis. L'accord semble bon (cf. fig. 2 et 3).

3°) Les valeurs obtenues pour (ε_1) dans le cas de ClNa semblent ici légèrement plus fortes que celles de Bernhardt-Crockford et Tyrrell-Hollis.

Tableau II

Valeur de ε pour ClK à diverses concentrations et températures

Concentr. c	$d\Phi/dT$ $\mu V/^oC$	2,303 $R/\mathcal{F}$ $\log^{10} c$	2,303 $R/\mathcal{F}$ $\log^{10} f$	$T\alpha$	$T\beta$	$S^o_{B(Cu)}/\mathcal{F}$	ε $\mu V/^oC$
15°C							
0,00134		— 570	— 4	— 2	— 8	+ 2	
0,00670	+ 659	— 431	— 8	— 4	— 8	+ 2	+ 210
0,01341		— 372	— 11	— 5	— 8	+ 2	
0,06703	+ 469	— 233	— 26	— 12	— 8	+ 2	+ 192
18°C							
0,00134		— 570	— 4	— 2	— 11	+ 2	
0,00670		— 431	— 8	— 4	— 11	+ 2	
0,001341	+ 619	— 372	— 11	— 6	— 10	+ 2	+ 222
0,06702	+ 469	— 233	— 26	— 13	— 10	+ 2	+ 189
20°C							
0,00134		— 570	— 4	— 2	— 12	+ 2	
0,00670	+ 660	— 431	— 8	— 4	— 11	+ 2	+ 208
0,01340	+ 617	— 372	— 11	— 6	— 11	+ 2	+ 219
0,06702	+ 475	— 233	— 26	— 13	— 11	+ 2	+ 194
25°C							
0,00134		— 570	— 4	— 2	— 15	+ 2	
0,00669	+ 660	— 431	— 8	— 4	— 15	+ 2	+ 204
0,01338	+ 620	— 372	— 12	— 6	— 15	+ 2	+ 217
0,06701	+ 484	— 233	— 26	— 14	— 14	+ 2	+ 199
30°C							
0,00134		— 570	— 4	— 2	— 18	+ 2	
0,00669	+ 663	— 432	— 8	— 5	— 18	+ 2	+ 202
0,01339	+ 626	— 372	— 12	— 7	— 18	+ 2	+ 219
0,06701	+ 485	— 233	— 26	— 16	— 17	+ 2	+ 195

Nous avons déjà mentionné une explication plausible : le plus faible intervalle de température utilisé ici au moment des expériences. De même pour (ε_1) dans le cas de ClK vis-à-vis des résultats de Bernhardt-Crockford.

Il est intéressant de voir dans quelle mesure l'application des formules plus précises de Debye-Hückel modifie l'expression de la quantité (ε) pour les électrolytes relativement plus concentrées.

Tableau III

Valeur de ε_1 calculée à l'aide de (28) pour ClNa et ClK à 25° C

Concentrations c	$d\Phi/dT$ $\mu V/^oC$	2,303 $R/\mathcal{F}$ $\log^{10} c$	2,303 $R/\mathcal{F}$ $\log^{10} f$	ε_1 $\mu V/^oC$
ClNa				
0,00171	759	— 549	— 4	206 ± 10
0,00855	630	— 410	— 9	210 ± 7
0,0171	561	— 351	— 13	197 ± 8
0,0855	440	— 212	— 23	210 ± 8
ClK				
0,00134				
0,00669	660	— 431	— 8	221 ± 8
0,01338	620	— 372	— 12	236 ± 9
0,06701	484	— 233	— 26	225 ± 7

Pour les électrolytes binaires monovalents on a :

$$\log^{10} f = - \frac{1{,}817.10^6 \sqrt{c}}{(DT)^{3/2} \left[1 + 50{,}07 \; \overset{o}{a} \sqrt{c}/(DT)^{1/2} \right]} + 2\,Bc \qquad (29)$$

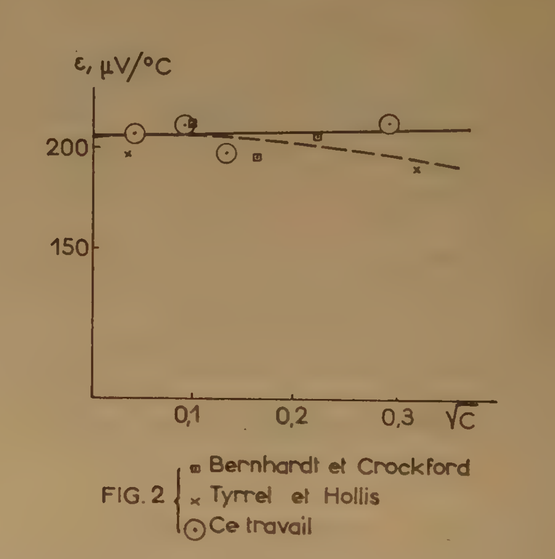


FIG. 2

où, à température donnée, $(\overset{o}{a})$ est, en angström, la distance moyenne d'approche des ions et (B) une constante.

En posant :

$$\log^{10} f = - \frac{- \mathcal{K} \sqrt{c} \;/DT)^{3/2}}{[1 + A \overset{o}{a} \sqrt{c} \;/(DT)^{1/2}]} + 2\,Bc$$

on trouve sans difficultés :

$$\frac{d}{dT}\log^{10} f = \frac{3}{2}\,\frac{\mathcal{K}\sqrt{c}\,/(DT)^{3/2}}{1 + A\,\mathring{a}\sqrt{c}\,/(DT)^{1/2}}\left[\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial T} + \frac{1}{T} - \frac{1}{3}\,\frac{dc/dT}{c}\right]$$

$$+ \frac{1}{2}\,\frac{A\,\mathring{a}\sqrt{c}\,/(DT)^{1/2}}{[1 + A\,\mathring{a}\sqrt{c}\,/(DT)^{1/2}]^2}\left[\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial T} + \frac{1}{T} - \frac{1}{c}\frac{dc/dT}{} - \frac{2}{\mathring{a}}\,\frac{\partial \mathring{a}}{T}\right]$$

$$+ 2\,Bc\left[\frac{1}{B}\frac{\partial B}{\partial T} + \frac{dc/dT}{c}\right] \qquad (30)$$

Dans le calcul qui suit il nous a paru possible de négliger la quantité $\left(\frac{2}{\mathring{a}}\,\frac{\partial \mathring{a}}{\partial T}\right)$ qui semble faible

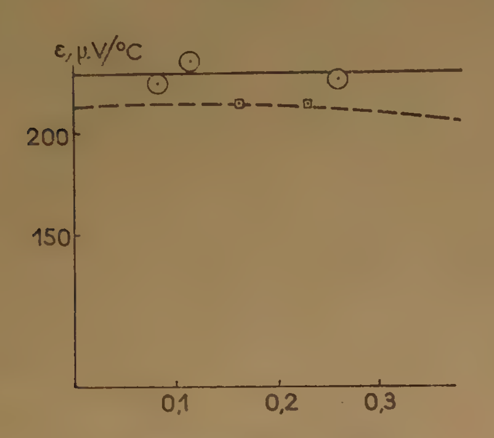


FIG. 3 { ▫ Bernhardt et Crockford
⊙ Ce travail

vis-à-vis des autres corrections. Pour les mêmes raisons nous n'avons pas tenu compte du dernier terme de (30) :

$$2\,Bc\left[\frac{1}{B}\frac{\partial B}{\partial T} + \frac{dc/dT}{c}\right]$$

Dans ces conditions nous écrirons :

$$\frac{d}{dT}\log^{10} a_{Cl} = \frac{d}{dT}\log^{10} f_{Cl} + \frac{d}{dT}\log^{10} c_{Cl}$$
$$= \mathcal{A}' + \mathcal{B}' + \mathcal{C}'$$

($\mathcal{A}'$) et ($\mathcal{B}'$) étant issus du premier terme de (30) correspondent aux anciennes valeurs de ($\mathcal{A}$) et ($\mathcal{B}$) maintenant corrigées et ($\mathcal{C}'$) représente le second terme de cette relation.

Nous aurons donc maintenant à évaluer la quantité :

$$\varepsilon' = \frac{d\Phi}{dT} + 2{,}303\,\frac{R}{\mathcal{F}}\left\{\log c + \log f + T\,(\mathcal{A}' + \mathcal{B}' + \mathcal{C}')\right\} + \frac{S^{o}_{eCu}}{\mathcal{F}} \qquad (31)$$

A la température de 25° C, nous obtenons pour ClNa et ClK le tableau IV avec pour (ε′) une précision variant de 10 à 6 μV/° C quand on passe des plus faibles aux plus fortes concentrations.

Pour interpréter ces résultats, nous pouvons tout d'abord construire les courbes $(\varepsilon'(\sqrt{c}))$ (cf. fig. 4 et 5). Il semble alors naturel d'admettre que les points se distribuent, tout au moins en première approximation suivant une droite, de pente faible, très légèrement négative. Dans cette hypothèse il serait donc possible d'admettre pour (ε′) une loi du type :

$$\varepsilon' = \alpha\sqrt{c} + \beta$$

où (α) et (β) sont des constantes, (α) étant négatif.

Si l'on suppose de plus que $(d\Phi^o/dT)$ et les entropies de transfert ($S = Q/T$) sont réellement des constantes dans la gamme des concentrations envisagées, ce résultat semble en contradiction avec le sens de variation des nombres de transports dans ces mêmes conditions, à moins que l'on admette une entropie moyenne $S^+ = \frac{S^+ + S^-}{2}$ des deux ions, négative.

Il n'entre pas dans nos intentions de discuter ici ce résultat pour lequel nous projetons des développements ultérieurs. Notons que la sensibilité des mesures, d'une part, et l'hypothèse que les para-

TABLEAU VI

Valeur de ε' calculée à l'aide de (31) pour ClNa et ClK à 25° C

Concentr. c	$d\Phi/dT$ μV/°C	2,303 R/$\mathcal{F}$ $\log^{10} c$	$\log^{10} f$	$T\mathcal{A}'$	$T\mathcal{B}'$	$T\mathcal{C}'$	$S^{o}_{eCu}/\mathcal{F}$	ε′ μV/°C
ClNa								
0,00171	759	— 549	— 4	— 2	— 15	— 1	+ 2	+ 190
0,00854	630	— 410	— 8	— 4	— 15	— 3	+ 2	+ 192
0,0171	561	— 351	— 11	— 6	— 15	— 4	+ 2	+ 176
0,0854	440	— 212	— 20	— 12	— 15	— 6	+ 2	+ 177
0,256	354	— 117	— 28	— 17	— 16	— 7	+ 2	+ 171
0,426	309	— 73	— 31	— 19	— 7	— 7	+ 2	+ 165
0,597	300	— 44	— 32	— 21	— 17	— 7	+ 2	+ 171
ClK								
0,00134		— 570	— 4	— 2	— 15	— 1	+ 2	
0,00669	660	— 431	— 7	— 4	— 15	— 2	+ 2	+ 203
0,01338	620	— 372	— 10	— 6	— 15	— 3	+ 2	+ 216
0,06710	484	— 233	— 19	— 11	— 15	— 5	+ 2	+ 203

mètres ($d\Phi^o/dT$) et ($S^{\pm}$) sont effectivement des constantes n'autorisent pas à l'admettre sans réserve. Toutefois il ne paraît pas *a priori* contredire les conclusions de Goodrich [9] et ses collaborateurs.

Il est possible que la construction de courbes d'un autre type conduisent à d'autres conclusions intéressantes, mais pour avoir une valeur générale, ils devraient porter sur un nombre plus grand d'électrolytes.

Il est à remarquer que les mesures directes avec des piles du type (A) ne pourront jamais fournir séparément les valeurs absolues des chaleurs ou des entropies de transfert, même si l'on peut évaluer avec précision le coefficient ($d\Phi^o/dT$) des électrodes envisagées. En effet si l'on effectue des séries de mesures sur des électrolytes ayant par exemple un ion commun, nous ne pouvons résoudre entièrement les équations expérimentales obtenues.

Mais si, utilisant un dispositif expérimental spécialement adapté, il nous est possible de mesurer le potentiel de thermodiffusion initial, puis, lorsque l'équilibre de diffusion est atteint, le potentiel stationnaire et le coefficient de Soret, nous aurons les éléments du calcul des quantités de transfert. Des tentatives en ce sens ont déjà été faites [28, 29].

Enfin si on utilise des piles de type (B), deux effets de diffusion se superposent à deux effets thermoélectriques homogènes. L'avantage de ce dispositif sur le type (A) est de remplacer alors le coefficient inconnu ($d\Phi^o/dT$) des électrodes par des potentiels de diffusion calculables [30]. Mais pas plus que le type (A) il ne permet d'atteindre les quantités de transfert de chaque ion. Néanmoins la comparaison des mesures faites à l'aide de deux piles expérimentales des types (A) et (B) réalisées à l'aide d'un même électrolyte permet en principe la détermination du coefficient ($d\Phi^o/dT$) de la pile (A).

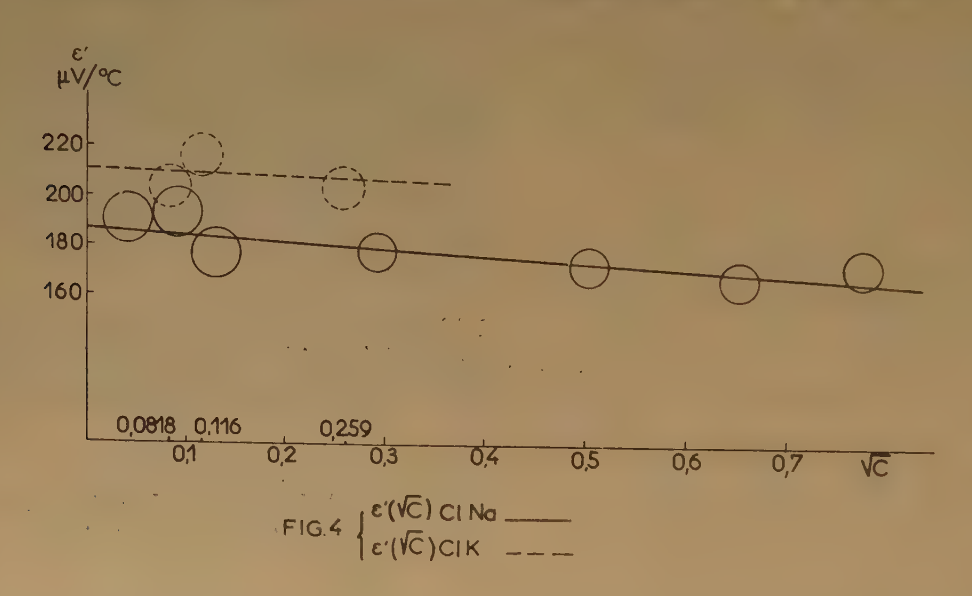


FIG. 4 { ε'(√C) Cl Na ——— ; ε'(√C) Cl K - - -

BIBLIOGRAPHIE

(1) Gockel (A.). — *Ann. Physik* (1885), **24**, 618.
(2) Coudres des (Th.). — *Ann. Physik* (1894), **52**, 191.
(3) Coggeshall (G. W.). *Z. Phys. Chemice* (1895), **17**, 62.
(4) Richards (Th. W.). — *Z. Phys. Chemice* (1897), **24**, 39.
(5) Duane (W.). — *Ann. Physik* (1898), **65**, 374.
(6) Podszus (E.). — *Ann. Physik* (1908), **27**, 859, 4.
(7) Bernhardt (A.) et Crockford (H. D.). — *J. Phys. Chem.* (1942), **46**, 473.
(8) Tyrrell (H. J. V.) et Hollis (G. I.). — *Trans. Farad. Soc.* (1949), **45**, 411.
(9) Goodrich (J. C.), Goyan (F. J.), Moise (E. E.), Preston (R. G.) et Young (M. B.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1950), **72**, 4411.
(10) Tyrrell (H. J. V.) et Hollis (G. L.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **72**, 2401.
(11) Tyrrell (H. J. V.) et Hollis (G. L.). — *Trans. Farad Soc.* (1952), **48**, 893.
(12) Tenkin (M. I.) et Charosin (A. V.). — *Jour. physichescoj chimij U.R.S.S.* (1952), **26**, 500.
(13) Tenkin (M. I.) et Charosin (A. V.). — *Journ. physichescoj chimij U.R.S.S.* (1952), **26**, 773.
(14) Onsager (I.). — *Physical Review* (1931), **37**, 405 ; (1931), **38**, 2265.
(15) Groot de (S. R.). — Cf. par exemple effet Soret, *Thèse*, Amsterdam, 1945 ; *Thermodynamics of irreversible Process*, Amsterdam, 1951.
(16) Prigogine (I.). — Cf. par exemple *Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles*. Liége, Paris, 1947.

(17) Soret (Ch.). — *Archives Sc. phys. nat. Genève* (1879), (3), **2,** 48 ; *C. R. Acad. Sc. Paris* (1880), **91,** 289 ; *Archives Sc. phys. nat. Genève* (1880), (3), **4,** 209 ; *Ann. Chimie et Physique* (1888), (5), **22,** 293.

(18) Eckart (C.). — *Phys. Rev.* (1940), **58,** 267.

(19) Eatsman (E. D.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1926), **48,** 1482. (1928), **50,** 292.

(20) Wagner (C.). — *Ann. Physik* (1929), (5), **3,** 629 (1930), **6,** 370.

(21) Gibbs (J. W.). — *Collected Works N.Y.* (1928), 2 vol.

(22) Prigogine (I.). — *Domaine de Validité de la Thermodynamique des phénomènes irréversibles. Physica* (1949), **15,** 272.

(23) Ehring (H.). — *J. Chem. Phys.* (1936), **4,** 283.

(24) Wirtz (K.). — *Z. Physik* (1948), **124,** 482.

(25) Cf. par exemple : Carmody (W. R.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1929), **51,** 2905.

Noyes (A. A.) et Ellis (J. H.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1917), **39,** 2532.

Harned (H. S.) et Ehlers (R. W.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1932), **54,** 1350.

Brown (A. S.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1934), **56,** 646.

(26) Guggenheim (E. A.). — *Thermodynamics*, Amsterdam (1949).

(27) Harned (H. S.) et Owen (B. B.). — *The physical chemistry of electrolytic solutions N.Y.* (1950).

(28) Tyrrell (H. J. V.) et Colledge (R.). — *Nature* (1954), **173,** 265.

(29) Colledge (R.). — *Thesis University Sheffield* (1953).

(30) Audubert (R.) et Quintin (M.). — *Electrochimie* (1942). p. 147.

(31) Bonnemay (M.). — *J. de Chimie Physique* (1949), **46,** p. 176 ; (1952), **40,** p. 199.

STABILISATION DE LA PHOSPHORESCENCE DES ADSORBATS ORGANIQUES FLUORESCENTS

par André BERNANOSE, Marçel COMTE et Paul VOUAUX
Faculté de Pharmacie de Nancy

Manuscrit reçu le 18-6-54

Kautsky et ses collaborateurs (1) ont montré que des adsorbats de composés fluorescents sur support minéral pouvaient présenter de belles phosphorescences à la température ordinaire, mais à condition d'opérer en l'absence d'oxygène (2). Par contre, des adsorbats de ces mêmes composés sur support organique, tel que cellulose, albumine, laine, soie..., etc., ne présentent plus cette grande sensibilité à l'oxygène et peuvent donc être manipulés à l'air libre, mais à la condition que celui-ci soit parfaitement desséché.

La phosphorescence ainsi observée a le même spectre que la fluorescence correspondante et on peut supposer d'après le schéma de Jablonsky (3) et les travaux de Lewis et ses collaborateurs (4), que l'état intermédiaire métastable doit être un état triplet, avec retour à l'état normal à partir d'un état singlet excité (phosphorescence α).

L'emploi de feuilles cellulosiques (cellophane et papier filtre en particulier) apparaîtrait donc comme le moyen le plus simple pour mettre en évidence ce type de phosphorescence, si ces supports n'absorbaient pas l'humidité de l'air dans les quelques secondes qui suivent leur sortie de l'étuve.

Nous avons donc cherché à rendre cette phosphorescence insensible à l'action de l'humidité de l'air. Un premier moyen efficace consiste à recouvrir aussitôt le papier teint et séché à l'étuve d'un enduit imperméable et transparent, mais ce moyen reste précaire, car il est difficile que l'enduit reste à la fois souple et imperméable pour ne pas se fissurer à la longue. La paraffine permet ainsi d'enrober des cellophanes phosphorescentes.

Le second moyen que nous exposons ici (*) consiste en un traitement chimique destiné à enlever à la cellulose son affinité pour l'eau. On peut notamment utiliser pour cela l'action du glyoxal pulvérisé en solution à 5 % ; après simple dessication à l'air à la température ordinaire, on obtient une phosphorescence se maintenant plusieurs semaines dans les conditions habituelles. Mais de bien meilleurs résultats ont été obtenus à partir de produits de condensation glyoxalique avec des alcools gras (« Glysec » de la Société Bozel-Maletra), qu'il suffit de pulvériser à l'état de solution sur le papier préalablement teint et de polymériser ensuite par un passage à l'étuve.

Des résultats analogues ont pu être obtenus avec une solution de formol et d'urée, pulvérisée dans les mêmes conditions et passage à l'étuve.

Nos essais ont porté sur un certain nombre de colorants organiques analogues à ceux employés par Kautsky, mais les résultats ont été particulièrement heureux avec les colorants du groupe de l'acridine (orangé d'acridine brillant E, par exemple), ainsi qu'avec des médicaments du même type (gonacrine), pour lesquels on a pu observer des phosphorescences facilement perceptibles à l'œil pendant plusieurs secondes. Des résultats moins bons peuvent être imputés au passage à l'étuve susceptible de dissocier certains sels. Par contre, dans la série de l'acridine, nous avons eu un échec total avec la « quinacrine », médicament très fluorescent, mais dont le carbone central porte une longue substitution.

Ce procédé peut être généralisé : on peut rendre phosphorescente une surface quelconque en la badigeonnant avec une solution fluorescente contenant un colloïde hydrophile tel que la gélatine, l'albumine, la cellulose-glycolate de Na, etc..., que l'on traite ensuite comme il a été indiqué ci-dessus.

Nous avons utilisé la méthode des papiers phosphorescents pour déceler des composés organiques fluorescents en solution sans autre appareillage qu'une lampe à incandescence ordinaire. L'emploi d'une gamme étalon pour apprécier la concentration sera examiné dans une autre publication.

D'autre part, le traitement chimique indiqué facilite beaucoup la préparation de nos cellules électroluminescentes organiques dont le diélectrique cellulosique luminescent devait être monté dans les

(*) Une demande de brevet a été déposé pour certaines préparations décrites.

secondes mêmes qui suivaient sa sortie de l'étuve. Mais il faut tenir compte du fait que les réactifs employés peuvent parfois agir sur le colorant, notamment en modifiant la fluorescence.

Nous tenons à remercier les Sociétés qui nous ont gracieusement fourni les produits utilisés : Compagnie Française des Matières Colorantes, Sociétés Bozel-Maletra et Novacel.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Kautsky, A. Hirsch et W. Baumeister. — *Ber.*, 1931, **64**, 2053.
(2) H. Kaytsky et A. Hitsch. — *Ber.*, 1931, **64**, 2677.
(3) A. Jablonsky. — *Z. Physik*, 1935, **94**, 38.
(4) G. N. Lewis, D. Lipkin et T. Magel. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3005 ; G. N. Lewis et M. Kasha. — *Ibid.*, 1944, **66**, 2100 ; G. N. Lewis et M. Calvin. — *Ibid.*, 1945, **67**, 1232 ; G. N. Lewis, M. Calvin et M. Kasha. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 805 ; M. Kasha. — Chem. *Rev.*, 1947, **41**, 401.

ACTION INHIBITRICE DES IONS Cl^- SUR LA FORMATION DE L'EAU OXYGÉNÉE PAR LES RAYONS α DU POLONIUM

par Mme M. C. ANTA
(Institut du Radium, Paris)

Manuscrit reçu le 12-7-54

Nous avons signalé précédemment dans un travail effectué avec M. Haissinsky (1) l'influence importante de la nature de l'anion sur la formation et la décomposition de l'eau oxygénée dans l'eau acidulée irradiée aux rayons α du polonium.

Nous avons poursuivi ces expériences, afin de préciser notamment le rôle des ions Cl^- dont l'effet inhibiteur dans la formation de H_2O_2 s'est révélé dès le début de nos recherches. Un effet analogue pour NaCl, dans le cas des rayons X, a été déjà noté par Barron (2).

Nous avons irradié des mélanges de HCl et de H_2SO_4, d'acidité constante, 0,8 N, en faisant varier la concentration des ions Cl^- entre 0,01 et 0,8 N. Nous avons également irradié, dans les mêmes conditions d'acidité, des solutions contenant initialement H_2O_2.

Le polonium très pur a été préparé par dépôt anodique et dissous dans la solution à irradier, d'après la technique déjà décrite (3).

Les solutions contenant initialement H_2O_2 ont été préparées par voie radiochimique (aux rayons α du Po, ou γ du ^{60}Co). L'intensité du rayonnement a été toujours la même, 0,6 mC de Po par cm^3.

Les mesures ont montré que :

Le rendement de la formation de H_2O_2 diminue quand la concentration des ions Cl^- augmente ; pour des concentrations supérieures à 0,05 N, on n'observe plus aucune formation (fig. 1). Pour des concentrations de Cl^- égales ou inférieures à 0,05 N, le rendement diminue avec le temps et tend vers

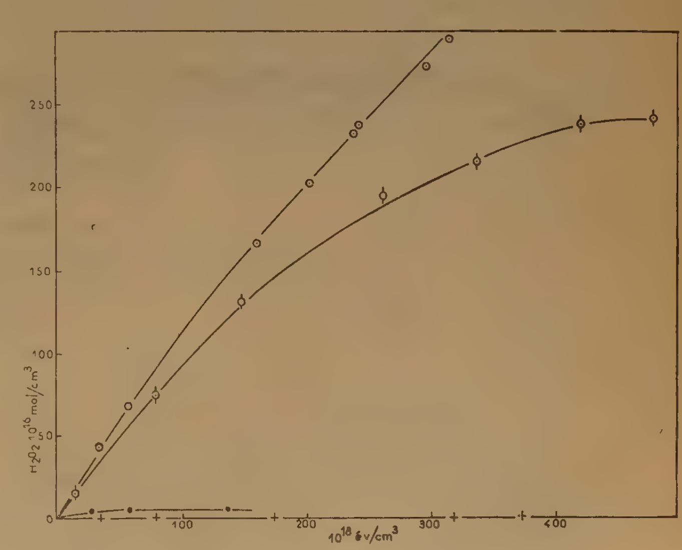


Fig. 1. — Acidité constante 0,8 N.
- (·) H_2SO_4 0,8 N
- -(·)- HCl 0,024 N
- ● HCl 0,05 N
- + HCl 0,1 N
- Δ HCl 0,6 N

une valeur limite, d'autant plus élevée que la concentration de Cl^- est plus faible.

Lorsque l'on irradie dans les mêmes conditions des solutions contenant initialement H_2O_2, on observe, selon la concentration de Cl^-, soit une augmentation de H_2O_2, soit une diminution ; pour une concentration de Cl^- supérieure à 0,1 N, l'eau oxygénée est complètement détruite (fig. 2).

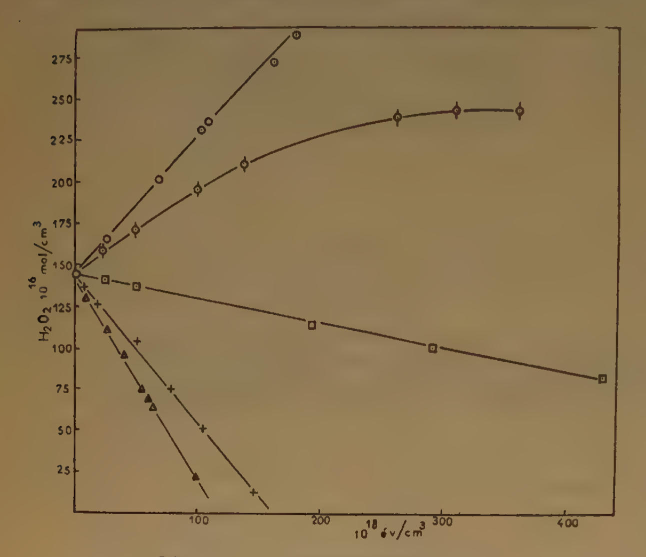


Fig. 2. — Acidité constante 0,8 N.
⊙ H_2SO_4 0,8 N -⊙- HCl 0,024 N ⊡ HCl 0,1 N
+ HCl 0,4 N Δ HCl 0,6 N

L'addition de NaCl aux solutions de H_2SO_4 0,8 N a le même effet que celle de HCl.

Nous avons vérifié sur des solutions témoins non irradiées que la décomposition catalytique de l'eau oxygénée par les ions Cl^- était négligeable dans les conditions de nos expériences.

Nos résultats expliquent sans doute les états stationnaires de formation de H_2O_2 avec des sources de polonium préparées par dépôt spontané sur Ag et précipitation de celui-ci sous forme de AgCl (1).

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. C. Anta et M. Haissinsky. — *C. R.* (1952), **235**, 170.

(2) E. S. G. Barron, L. Seki et P. Johnson. — *Arch. Biochem. and Biophys.* (1952), **41**, 188.

(3) M. C. Anta et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.* (1954), **51**, 29.

SPECTROPHOTOMÉTRIE ULTRAVIOLETTE : RÈGLE DE CALCUL POUR LA POSITION DU MAXIMUM D'ABSORPTION DANS LES COMPOSÉS CÉTONIQUES SATURÉS

par P. MARONI et J. E. DUBOIS
(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Sarrebruck)

Manuscrit reçu le 13-7-54

En étudiant les spectres ultraviolets des cétones saturées, divers auteurs ont constaté que la longueur d'onde du maximum d'absorption se déplace vers le rouge lorsque le nombre des ramifications augmente au voisinage du groupement fonctionnel.

Cependant, aucune méthode de calcul n'a jusqu'ici été formulée qui permette d'évaluer le déplacement observé en fonction du nombre et de la position des substituants.

Nous proposons ici une règle empirique pour déterminer simplement la longueur d'onde du maximum.

Nous l'avons établie en comparant de très nombreux résultats rapportés dans la littérature et en les complétant par des mesures personnelles. Cette régle est basée sur un principe analogue à celle que Woodward (1) a proposée et qu'Evans et Gillam (2) ont développée pour le calcul de la position de la

bande C = C dans les diènes conjugués et les α-énones.

Nous la formulons de la manière suivante :

Pour les cétones saturées aliphatiques, et dans un solvant donné, la valeur de λ_{max} dépend essentiellement du nombre de substituants portés par les carbones en α et en β du C = O.

D'une manière plus précise, si l'on considère le squelette carboné suivant :

```
 β     α          α'    β'
 |     |          |     |
— C — C — C — C — C —
 |     |    ‖     |     |
           O
```

on obtient une bonne représentation des résultats expérimentaux par la formule :

$$\lambda m\mu = \lambda_0 + 3\,\alpha + 2\,\beta$$

α et β nombre de substitutions sur les C_α et C_β (*).

λ_0	277	272	269	265 mμ
Solvant	Hexane	Ethanol	Méthanol	Eau

Afin d'illustrer cette règle, nous groupons dans un tableau les valeurs de λ calculées et observées, dans l'alcool, pour une série de cétones saturées aliphatiques, et représentons graphiquement $\lambda_{obs.}$ en fonction de $\Delta\lambda = 3\,\alpha + 2\,\beta$.

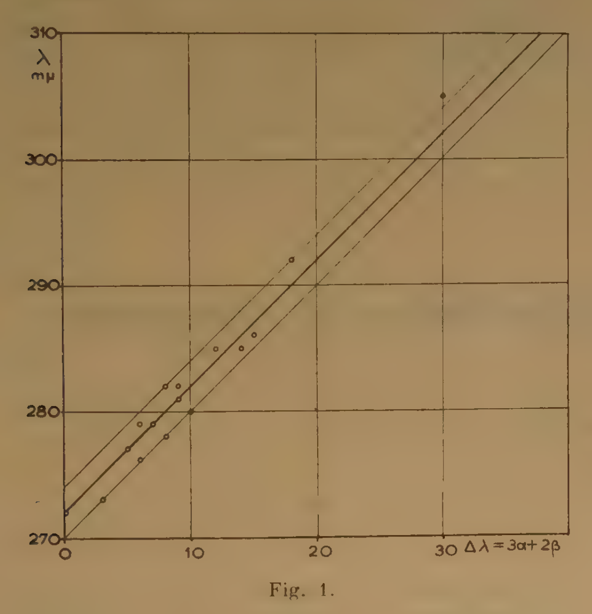


Fig. 1.

On voit que la règle proposée se vérifie avec une précision de ± 2 mμ pour un intervalle de longueurs d'onde de 30 mμ.

(*) Il peut y avoir au maximum 2 C_α et 6 C_β, les C_β comptant mme une substitution sur les C_α.

TABLEAU I

Cétones	α	β	$\lambda_{calc.}$ mμ	$\lambda_{obs.}$ mμ	Ecart mμ
Acétone	0	0	272	272[4] (*)	0
Méthyléthylcétone	1	0	275	273[4]	— 2
Méthylpropylcétone	1	1	277	277[4] [5]	0
Méthylbutylcétone	1	1	277	277[4]	0
Méthylhexylcétone	1	1	277	277[4]	0
Méthylnonylcétone	1	1	277	277[4]	0
Méthylisobutylcétone ..	1	2	279	279 [6](*)	0
Méthylisopropylcétone .	2	0	278	279 (*)	+ 1
Diéthylcétone	2	0	278	276 (*)	— 2
Méthyl-sec butylcétone..	2	1	280	282 (*)	+ 2
Ethylbutylcétone	2	1	280	278[7]	— 2
Dipropylcétone	2	2	282	280[4] [7]	— 2
Diisobutylcétone	2	4	286	285 (*)	— 1
Pinacoline............	3	0	281	282[4] (*)	+ 1
Ethylisopropylcétone ...	3	0	281	281 (*)	0
Diisopropylcétone	4	0	284	285[8]	+ 1
Pentaméthylacétone ...	5	0	287	286[8]	— 1
Hexaméthylacétone	6	0	290	292[8]	+ 2
Hexaéthylacétone	6	6	302	305[8]	+ 3

(*) Résultats personnels.

Nous montrerons ultérieurement comment on peut l'appliquer également à différents types de cétones, tels que :

— cycloalcoylcétones ;

— cétones mono- et polycycliques, cétones terpéniques, céto-stéroïdes.

Enfin, nous avons constaté que la présence d'un groupement hydroxyle en β du carbonyle, dans une molécule saturée, n'a pas d'influence décelable sur la position du maximum. Il en résulte que la même méthode de calcul peut s'appliquer aux β-cétols aliphatiques (3).

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. B. Woodward. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1123.

(2) L. K. Evans et A. E. Gillam. — *J. Chem. Soc.*, 1941, **64**, 76.

(3) P. Maroni et J. E. Dubois. — Communication au Colloque International sur l'Hydroxycarbonylation. Paris (juin 54).

(4) F. O. Rice. — *Proc. Roy. Soc.*, 1914, **91**, 65 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 730.

(5) T. M. Lowry et R. E. Lishmund. — *J. Chem. Soc.*, 1935, 1313.

(6) R. P. Mariella et R. R. Raube. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 518.

(7) D. Biquard. — *Bull. Soc. Chim.*, 1940 (5), **7**, 894

(8) Mme Bruzeau. — *Ann. Chim.*, 1934, **1**, 257.

SUBSTITUTION COMPÉTITIVE DU BENZÈNE ET DE SES DÉRIVÉS

par Mme GAVORET
Laboratoire de Chimie Physique, Paris

Manuscrit reçu le 20-7-54

Dans une note du *J. Chim. Phys.*, 1953, 50, 43, nous avons porté sur le graphique le rapport $\frac{K_x}{K_H} \cdot \frac{0,5}{N}$ qui se révèle indépendant de la concentration. Nous devons cependant faire remarquer que ce rapport n'a pas de signification cinétique immédiate.

Un raisonnement cinétique conduit en première approximation, pour le nitrobenzène par exemple, aux expressions suivantes :

$$\frac{d(C_6H_4BrNO_2)}{dt} = K_{C_6H_5NO_2}\,[Br]\,[C_6H_5NO_2] \quad \text{et} \quad \frac{d(C_6H_5Br)}{dt} = K_{C_6H_6}\,[Br]\,[C_6H_6]$$

d'où le rapport : $$\frac{d(C_6H_4Br\,NO_2)}{d(C_6H_5Br)} = \frac{K_{C_6H_5NO_2}}{K_{C_6H_6}} \cdot \frac{[C_6H_5NO_2]}{[C_6H_6]}, \quad \text{avec : } [C_6H_5NO_2] + [C_6H_6] = 1$$

Il vient donc : $$\frac{K_{C_6H_5NO_2}}{K_{C_6H_6}} = \frac{d(C_6H_4BrNO_2)}{d(C_6H_5Br)} \cdot \frac{[C_6H_6]}{[C_6H_5NO_2]} = \frac{d(C_6H_4BrNO_2)}{d(C_6H_5Br)} \cdot \frac{(1-N)}{N}$$

où N = fraction molaire du nitrobenzène dans le mélange, 1 — N = fraction molaire du benzène dans le mélange.

En substituant dans cette expression les valeurs expérimentales pour le bromonitrobenzène, le bromobenzène, N et (1 — N) on trouve que $\frac{K_{C_6H_5NO_2}}{K_{C_6H_6}}$ varie avec la concentration.

Une explication de ce phénomène sera proposée dans une prochaine publication de ce laboratoire.

OXYDATION DES PHOSPHITES PAR LES RAYONS α DU POLONIUM

par M. COTTIN
(Institut du Radium, Paris)

Manuscrit reçu le 27-7-54

Poursuivant l'étude radiochimique du système phosphite-phosphate [1], j'ai examiné l'action des rayons α du polonium sur les solutions de phosphite en milieu H_2SO_4 0,8 N.

Ces expériences ont été réalisées avec du polonium préparé par dépôt électrolytique sur Au selon la méthode décrite par Mme ANTA et M. LEFORT [2]. La purification était particulièrement soignée, ce système étant très sensible aux traces d'impuretés.

Les résultats de ces expériences, sur lesquelles je reviendrai ultérieurement avec plus de détails, ont montré une nette différence entre les effets des rayons α du polonium et ceux des rayons X ou γ.

En présence d'air les quantités de phosphate et de H_2O_2 formées sous l'action des rayons α varient avec la concentration initiale du phosphite. Le rendement en phosphate est proportionnel à la concentration entre 2.10^{-4} et 5.10^{-3} M. La formation de H_2O_2 est

d'autant plus faible que la concentration en phosphite est plus grande ; elle est pratiquement nulle lorsque cette dernière est 5.10^{-3} M.

H_3PO_3 M.	Dose absorbée en 10^{18} eV/cm³	H_3PO_4 formé en 10^{16} mol/cm³	Gp	H_2O_2 formé en 10^{16} mol/cm³	$G_{H_2O_2}$
2.10^{-4}	14,8	3,9	0,26	13,3	0,90
2.10^{-4}	17,4	4,1	0,23	16,1	0,92
10^{-3}	14,4	12,0	0,84	5,7	0,40
10^{-3}	33,0	24,7	0,74	12,3	0,37
5.10^{-3}	11,5	12,0	1,05	0,4	0,03
5.10^{-3}	21,2	21,5	1,01	0,0	—

On voit que la somme des rendements $G_P + G_{H_2O_2}$ est constante et sensiblement égale au rendement en H_2O_2 dans H_2SO_4 seul.

En solution désaérée, les résultats sont analogues, cependant les rendements sont légèrement plus faibles qu'en présence d'air.

H_3PO_3 M.	Dose absorbée en 10^{18} eV/cm³	G_p	$G_{H_2O_2}$	G_{O_2}	G_{H_2}
2.10^{-4}	15,9	0,21	0,42	0,55	1,75
10^{-3}	21,0	0,63	0,04	0,63	1,87
5.10^{-3}	16,3	0,81	0,0	0,46	1,78

D'autres expériences effectuées avec d'autres doses ont montré que la quantité de H_2 formée est constante et correspond à un rendement $G_{H_2} = 1,8$ tandis que le rendement en phosphate diminue légèrement avec la dose.

Ce système présente un intérêt particulier du fait que les phosphites ne sont pratiquement pas oxydés par l'eau oxygénée. La variation du rendement en H_2O_2 avec la concentration initiale de phosphite semble alors indiquer que la réaction d'oxydation $PO_3H^{--} + 2\ OH \rightarrow PO_4H^{--} + H_2O$ est en compétition avec la réaction $2\ OH \rightarrow H_2O_2$.

Ce résultat est peu compatible avec l'hypothèse d'ALLEN (3) et de divers autres auteurs, selon laquelle on aurait pendant la radiolyse de l'eau des « rendements moléculaires » sensiblement égaux en H_2 et en H_2O_2, selon la réaction $H_2O_2 \rightsquigarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2}H_2O_2$. Pour les rayons α ce rendement moléculaire serait d'environ 85 % du rendement total (rendement moléculaire + rendement radicalaire). Nos expériences montrent que cette hypothèse est probablement vraie pour l'hydrogène, mais n'est pas vérifiée pour l'eau oxygénée.

Paris. Institut du Radium.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. COTTIN et M. HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 195.
(2) M. C. ANTA et M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 29.
(3) A. O. ALLEN. — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 79.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sou les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France .... 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles.	Tome I	250 frs
	Tome II	250 frs
	Tome III	250 frs
	Tome IV	250 frs
	Tome V	250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine,*	Tome IX	2.200 frs
	Tome X	1.900 frs
	XI fasc. I	3.000 frs
	— — II	2.400 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel*		300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière*		200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire*		200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.*	Tome I, Broché Cartonné	épuisé
	Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné	2.000 frs
	Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné	3.000 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique*		100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*		300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes*		450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum*		900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale*		2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes		300 frs
Langues du Monde		6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux		2.500 frs
Catalogue photographique du ciel		2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17°		500 frs
Mouvements propres des Etoiles des Catalogues Photographiques de Toulouse		1.400 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique*		400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*		400 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique,	Tome I	1.500 frs
	Tome II	2.500 frs
	Tome III	4.200 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique*		350 frs
VOGEL (Th.) : Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique		1.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités		1.200 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calcul des Probabilités fasc. XII*		600 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique		1.200 frs
Travaux pratiques d'Electronique appliquée		1.000 frs
FRANÇON (M.) : Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel		1.000 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN	Broché..... 1.500 frs — Cartonné	1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN	Broché..... 2.000 frs — Cartonné	2.400 frs
TERROINE (E.). La synthèse protéique		3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne		1.300 frs
THIÉBAUT (J.). Flore Libano-Syrienne	Première partie	1.400 frs
	Deuxième partie	2.000 frs
	Troisième partie	2.500 frs

Colloques internationaux

II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
VI.	Anti-vitamines	800 frs
VII.	Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII.	Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
XI.	Les Lipides	1.000 frs
XII.	Topologie algébrique	600 frs
XIV.	Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV.	Analyse harmonique	600 frs
XVII.	Polarisation de la matière	1.800 frs
XXV.	Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI.	Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXIX.	Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXII.	Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII.	Ecologie	2.700 frs
XXXIV.	Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXV.	Actions éoliennes. Phénomènes d'évaporation et d'hydrologie superficielle dans les régions arides.	2.500 frs
XXXVI.	Les méthodes formelles en axiomatique	600 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
XL.	Econométrie	2.200 frs
XLI.	Evolution et Phylogénie chez les Végétaux	2.200 frs
LII.	Géométrie différencielle	1.000 frs
LIII.	Etude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 frs

Les colloques I-IV-IX-X-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII XXIII-XXIV-XXVII-XXVIII-XXXI sont épuisés

Colloques nationaux

6.	L'Equilibre hydrominéral de l'organisme et sa régulation	700 frs
11.	Structure chimique des Protéines	500 frs

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.
45, rue d'Ulm — PARIS (V^{e}) — ODÉon 81-95
C. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 10-54. Dépôt légal 4e trimestre 1954. — N° 5533.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-V[e]

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....